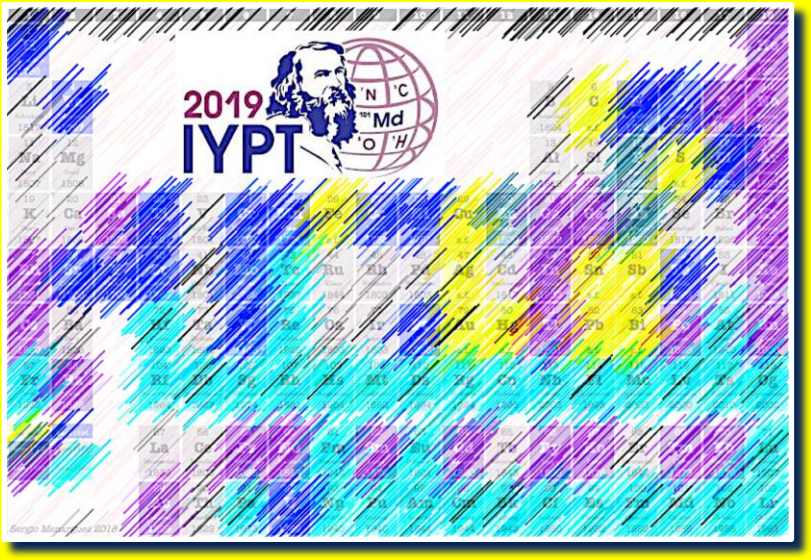


CUESTIONES Y PROBLEMAS DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

III. PROBLEMAS

SERGIO MENARGUES
FERNANDO LATRE
AMPARO GÓMEZ

AGOSTO 2019

"La química, lengua común de todos los pueblos".

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los estudiantes de 2° de bachillerato que eligen esta asignatura dentro de la opción de "Ciencias". Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.

En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.

Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de las pruebas propuestas en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.

En el material original se presentan las pruebas correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2019) así como otras pruebas correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido solo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.

Las cuestiones, que son de respuestas múltiples, y los problemas, se han clasificado por materias, se presentan completamente resueltos y en todos ellos se ha indicado la procedencia y el año. Los problemas, en la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema.

Los enunciados de los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:
Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez, Cristina Pastoriza y Juan Sanmartín (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel y Ana Bayón (Castilla y León), Ana Tejero y José A. Díaz-Hellín (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez, Octavio Sánchez, Victoria Gil y Evaristo Ojalvo (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández y Agustí Vergés (Baleares), Fernando Nogales (Málaga), Joaquín Salgado (Cantabria), Pascual Román (País Vasco), Mercedes Bombín y Bernardo Herradón (Madrid), Eva Herrera (Sevilla), Antonio Marchal (Jaén), Diego Navarrete y Natalia Navas (Granada).

Los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.

Los autores

ÍNDICE

1. Mol y leyes ponderales 1
2. Gases 59
3. Disoluciones y propiedades coligativas 75
4. Reacciones químicas 99
5. Termoquímica y termodinámica 243
6. Cinética química 359
7. Equilibrio químico 369
8. Ácido-base 559
9. Precipitación y solubilidad 649
10. Electroquímica 683
11. Estructura atómica 733
12. Tabla periódica 759
13. Enlace y geometría molecular 795
14. Enlace químico y propiedades 831
15. Química orgánica 863
16. Química nuclear 877

1. MOL y LEYES PONDERALES

1.1. Una muestra de un cloruro de hierro de 0,300 g de masa fue disuelta en agua y la disolución resultante tratada con una disolución de nitrato de plata para precipitar el cloruro de plata. Después de asegurarse que la precipitación fue completa, el cloruro de plata fue filtrado, secado y pesado obteniéndose una masa de 0,678 g.
a) ¿Cuántos gramos de cloro había en la muestra original de cloruro de hierro?
b) ¿Cuál será la fórmula empírica del cloruro de hierro?
c) ¿Podrá corresponderse la fórmula empírica obtenida en b) con la fórmula molecular del cloruro de hierro? Justifique la respuesta.
d) ¿Qué cantidad de nitrato de plata habrá sido necesario emplear, como mínimo, para la precipitación completa?

(Asturias 1993)

a) La masa de cloro contenida en la muestra original es:

$$0{,}678\ \text{g AgCl} \cdot \frac{1\ \text{mol AgCl}}{143{,}4\ \text{g AgCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{1\ \text{mol AgCl}} \cdot \frac{35{,}5\ \text{g Cl}}{1\ \text{mol Cl}} = 0{,}168\ \text{g Cl}$$

b) La masa de Fe contenida en la muestra es:

$$0{,}300\ \text{g FeCl}_x - 0{,}168\ \text{g Cl} = 0{,}132\ \text{g Fe}$$

Relacionando las cantidades de ambos elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla del compuesto:

$$\frac{0{,}168\ \text{g Cl}}{0{,}132\ \text{g Fe}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{35{,}5\ \text{g Cl}} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} = 2\frac{\text{mol Cl}}{\text{mol Fe}} \qquad \rightarrow \qquad \text{Fórmula empírica: } \text{FeCl}_2$$

c) La diferencia de electronegatividad existente entre ambos elementos determina que forman un compuesto con enlace predominantemente iónico, por lo que el mismo no forma moléculas sino redes cristalinas. Por lo tanto, el compuesto no tiene fómula molecular.

d) Teniendo en cuenta que en la reacción se forma AgCl, relacionando el cloro de la muestra con $AgNO_3$:

$$0{,}168\ \text{g Cl} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{35{,}5\ \text{g Cl}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}}{1\ \text{mol Cl}} \cdot \frac{1\ \text{mol AgNO}_3}{1\ \text{mol Ag}} \cdot \frac{169{,}9\ \text{g AgNO}_3}{1\ \text{mol AgNO}_3} = 0{,}804\ \text{g AgNO}_3$$

1.2. Una gota de ácido sulfúrico ocupa un volumen de 0,025 mL. Si su densidad es 1,981 g mL^{-1}, calcule el número de moléculas de ácido sulfúrico que hay en la gota y el número de átomos de oxígeno presentes en la misma.
¿Cuánto pesa una molécula de ácido sulfúrico?

(Canarias 1996) (Granada 2013)

El número de moles de H_2SO_4 contenidos en una gota es:

$$1\ \text{gota H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{0{,}025\ \text{mL H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{gota H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1{,}981\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4} = 5{,}1\cdot10^{-4}\ \text{mol H}_2\text{SO}_4$$

El número de moléculas de H_2SO_4 y de átomos de O contenidos en una gota es:

$$5{,}1\cdot10^{-4}\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{moléculas H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 3{,}0\cdot10^{20}\ \text{moléculas H}_2\text{SO}_4$$

$$3{,}0\cdot10^{20}\ \text{moléculas H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{4\ \text{átomos O}}{1\ \text{molécula H}_2\text{SO}_4} = 1{,}2\cdot10^{21}\ \text{átomos O}$$

La masa de una molécula de H_2SO_4 es:

$$\frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{moléculas H}_2\text{SO}_4} = 1{,}6\cdot10^{-22}\ \frac{\text{g}}{\text{molécula}}$$

1.3. El análisis de un compuesto orgánico líquido determina que contiene 18,60 % de carbono, 1,55 % de hidrógeno, 24,81 % de oxígeno y el resto de cloro.
a) Determine la fórmula empírica del compuesto.
Al evaporar 1,29 g de dicha sustancia en un recipiente cerrado, a la temperatura de 197 °C y presión atmosférica normal, estos ocupan un volumen de 385 cm^3.
b) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?
Al disolver 2,064 g del compuesto, en estado líquido, en agua destilada suficiente para obtener 500 mL de disolución, se detecta que esta tiene carácter ácido; 50,0 cm^3 de ella se neutralizan con 32,0 cm^3 de una disolución obtenida al disolver 2,00 g de hidróxido de sodio puro en agua destilada, hasta conseguir 1 L de disolución.
c) Escriba la posible ecuación química correspondiente a la reacción entre las sustancias e indique el número de moles de cada una de ellas que han reaccionado.
d) ¿Cuál es el pH de la disolución de hidróxido de sodio?

(Murcia 1997)

a-b) El porcentaje de cloro en ese compuesto es:

$$100\ \%\ \text{compuesto} - (18{,}60\ \%\ \text{C} + 1{,}55\ \%\ \text{H} + 24{,}81\ \%\ \text{O}) = 55{,}0\ \%\ \text{Cl}$$

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{1{,}29\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (197 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 385\ \text{cm}^3} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 129\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular de X se relacionan las cantidades de cada elemento con la masa molar del compuesto:

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{18{,}60\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \dfrac{129\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{1{,}55\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \dfrac{129\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{24{,}81\ \text{g O}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \dfrac{129\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{55{,}0\ \text{g Cl}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Cl}}{35{,}5\ \text{g Cl}} \cdot \dfrac{129\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}}
\end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_2Cl_2H_2O_2$$

Simplificando la fórmula anterior se obtiene la fórmula empírica o sencilla, $(CClHO)_n$.

Dada la fórmula molecular $C_2Cl_2H_2O_2$, y teniendo en cuenta que se trata de un compuesto ácido, su fórmula semidesarrollada podría ser $CHCl_2COOH$.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CHCl_2COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CHCl_2COONa(aq) + H_2O(l)$$

Como la reacción es mol a mol, el número de moles que reaccionan de ambas especies es el mismo.

La concentración de la disolución de NaOH es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{2{,}00\ \text{g NaOH}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} = 0{,}0500\ \text{M}$$

La cantidad de NaOH que se neutraliza es:

$$32{,}0\ \text{mL NaOH } 0{,}0500\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0500\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH } 0{,}0500\ \text{M}} = 1{,}60\ \text{mmol NaOH}$$

La concentración de la disolución de $CHCl_2COOH$ es:

$$[CHCl_2COOH] = \frac{2{,}064\ \text{g}\ CHCl_2COOH}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CHCl_2COOH}{129{,}1\ \text{g}\ CHCl_2COOH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0320\ \text{M}$$

La cantidad de $CHCl_2COOH$ que se neutraliza es:

$$50{,}0\ \text{mL}\ CHCl_2COOH\ 0{,}0320\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0320\ \text{mmol}\ CHCl_2COOH}{1\ \text{mL}\ CHCl_2COOH\ 0{,}0320\ \text{M}} = 1{,}60\ \text{mmol}\ CHCl_2COOH$$

d) El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociada en iones de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

El balance de materia permite escribir que, $[OH^-] = [NaOH] = 0{,}0500$ M:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (0{,}0500) = 1{,}30 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 1{,}30 = 12{,}7$$

1.4. El nitrógeno forma tres óxidos, en los que los porcentajes en masa de oxígeno son, respectivamente, 36,35 %, 53,32 % y 69,55 %. Demuestre que se cumple la ley de las proporciones múltiples.

(Valencia 1998)

La ley de Dalton de las proporciones múltiples (1808) dice:

> "las masas de un elemento que se combinan con una masa fija de otro, para formar diferentes compuestos, están en relación de números enteros sencillos".

Considerando una masa fija de, por ejemplo 28,00 g de N_2, las masas de O_2 que se combinan con esta en cada uno de los tres óxidos A, B y C son:

- Óxido A (36,35 % O)

$$28{,}00\ \text{g}\ N_2 \cdot \frac{36{,}35\ \text{g}\ O_2}{63{,}65\ \text{g}\ N_2} = 15{,}99\ \text{g}\ O_2$$

- Óxido B (53,32 % O)

$$28{,}00\ \text{g}\ N_2 \cdot \frac{53{,}32\ \text{g}\ O_2}{46{,}68\ \text{g}\ N_2} = 31{,}98\ \text{g}\ O_2$$

- Óxido C (69,55 % O)

$$28{,}00\ \text{g}\ N_2 \cdot \frac{69{,}55\ \text{g}\ O_2}{30{,}45\ \text{g}\ N_2} = 63{,}95\ \text{g}\ O_2$$

Relacionando entre sí las masas de O_2 se obtiene:

$$\frac{63{,}95\ \text{g}\ O_2\ (\text{óxido C})}{31{,}98\ \text{g}\ O_2\ (\text{óxido B})} = \frac{2}{1} \qquad \frac{63{,}95\ \text{g}\ O_2\ (\text{óxido C})}{15{,}99\ \text{g}\ O_2\ (\text{óxido A})} = \frac{4}{1} \qquad \frac{31{,}98\ \text{g}\ O_2\ (\text{óxido B})}{15{,}99\ \text{g}\ O_2\ (\text{óxido A})} = \frac{2}{1}$$

Valores que demuestran que se cumple la ley de Dalton de las proporciones múltiples.

1.5. Conteste verdadero o falso a las afirmaciones siguientes, justificando la respuesta.

a) Todos los puntos de la teoría atómica de Dalton se aplican en la actualidad.
b) La teoría atómica de Dalton no puede explicar la ley de conservación de la masa.
c) La teoría atómica de Dalton no puede explicar la ley de los volúmenes gaseosos de Gay-Lussac.
d) Todos los elementos de la tabla periódica son monoatómicos como He, Li, … o diatómicos como O_2, N_2, …

(Valencia 1999)

a) **Falso**. Ya que el descubrimiento del electrón por parte de J.J. Thomson (1896) acabó la propuesta de que los átomos son indivisibles.

La demostración de la existencia de isótopos por parte de F.W. Aston (1919) acabó con la propuesta de todos los átomos de un mismo elemento son idénticos.

La demostración de que algunos elementos formaban moléculas diatómicas por parte de S. Cannizzaro (1858) acabó con la propuesta de que los átomos de diferentes elementos se combinaban en proporciones sencillas para formar moléculas.

b) **Falso**. Ya que aunque para Dalton todos los elementos debían ser monoatómicos, la masa en una reacción química se mantenía constante independientemente de que se equivocara en la fórmula que debían tener las moléculas de los compuestos resultantes.

c) **Verdadero**. Existía una contradicción entre la propuesta de moléculas gaseosas monoatómicas de Dalton y el resultado experimental obtenido por Gay-Lussac. Solo podía explicarse la ley si se aceptaba que las moléculas gaseosas de algunos elementos eran diatómicas.

d) **Verdadero**. Todos los elementos son monoatómicos excepto los siete capaces formar moléculas diatómicas como son: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2, que no eran contemplados por la teoría de Dalton.

1.6. En el fondo de un reactor se ha encontrado una escoria desconocida. Analizados 12,5 g de este polvo, se ha encontrado que contenía un 77,7 % de hierro y un 22,3 % de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula estequiométrica de este compuesto?

(Galicia 2000)

El número de moles de átomos de cada elemento es:

$$12{,}5\ \text{g escoria} \cdot \frac{77{,}7\ \text{g Fe}}{100\ \text{g escoria}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{55{,}8\ \text{g Fe}} = 0{,}174\ \text{mol Fe}$$

$$12{,}5\ \text{g escoria} \cdot \frac{22{,}3\ \text{g O}}{100\ \text{g escoria}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 0{,}174\ \text{mol O}$$

Relacionando las cantidades de ambos elementos se obtiene la fórmula empírica del compuesto:

$$\frac{0{,}174\ \text{mol Fe}}{0{,}174\ \text{mol O}} = 1\frac{\text{mol Fe}}{\text{mol O}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: FeO}$$

1.7. El análisis de un compuesto que solo contiene carbono e hidrógeno indica que contiene un 82,6 % de carbono. Una cantidad de 0,470 g de este compuesto llena un matraz de 200 mL a una presión de 752 mmHg y 25 °C de temperatura. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? Calcule su masa molecular y establezca la fórmula molecular del mismo. A partir de este dato proponga fórmulas estructurales posibles.

(Sevilla 2000)

Para identificar el hidrocarburo (HC) es preciso determinar su fórmula molecular, y para ello es necesario conocer su masa molar. Suponiendo que este hidrocarburo en estado gaseoso se comporta de forma ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{0{,}470\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{752\ \text{mmHg} \cdot 200\ \text{mL}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 58{,}1\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula empírica se relacionan los moles de átomos de ambos elemento. Tomando una base de cálculo de 100 g de compuesto:

$$\frac{(100 - 82{,}6)\ \text{g H}}{82{,}6\ \text{g C}} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = \frac{5\ \text{mol H}}{2\ \text{mol C}} \quad \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (C_2H_5)_n$$

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$58{,}1\ \text{g HC} = n\left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 5\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) \rightarrow n = 2 \rightarrow \text{Fórmula molecular: } C_4H_{10}$$

A la vista de la fórmula molecular se deduce que se trata de un hidrocarburo saturado de cuatro carbonos que solo presenta dos posibles isómeros cuyas fórmulas estrcturales son:

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$ butano

$CH_3–CH(CH_3)– CH_3$ metilpropano

1.8. Una mezcla de AgCl y AgBr contiene un 21,28 % de Br.
a) ¿Cuál es el porcentaje de AgBr en la mezcla?
b) ¿Cuál es el porcentaje de Ag en la mezcla?

(Canarias 2001)

a) La masa de AgBr contenida en 100 g de mezcla proporciona el porcentaje de AgBr en la misma:

$$\frac{21{,}28\text{ g Br}}{100\text{ g mezcla}}\cdot\frac{1\text{ mol Br}}{79{,}9\text{ g Br}}\cdot\frac{1\text{ mol AgBr}}{1\text{ mol Br}}\cdot\frac{187{,}8\text{ g AgBr}}{1\text{ mol AgBr}}=0{,}5\frac{\text{g AgBr}}{\text{g mezcla}}\quad\rightarrow\quad 50\text{ \% AgBr}$$

El resto de la mezcla es AgCl.

b) La masa de Ag procedente del AgBr contenida en 100 g de mezcla es:

$$\frac{50\text{ g AgBr}}{100\text{ g mezcla}}\cdot\frac{1\text{ mol AgBr}}{187{,}8\text{ g AgBr}}\cdot\frac{1\text{ mol Ag}}{1\text{ mol AgBr}}\cdot\frac{107{,}9\text{ g Ag}}{1\text{ mol Ag}}=0{,}287\frac{\text{g Ag}}{\text{g mezcla}}\quad\rightarrow\quad 28{,}7\text{ \% Ag}$$

La masa de Ag procedente del AgCl contenida en 100 g de mezcla es:

$$\frac{50\text{ g AgCl}}{100\text{ g mezcla}}\cdot\frac{1\text{ mol AgCl}}{143{,}4\text{ g AgCl}}\cdot\frac{1\text{ mol Ag}}{1\text{ mol AgCl}}\cdot\frac{107{,}9\text{ g Ag}}{1\text{ mol Ag}}=0{,}376\frac{\text{g Ag}}{\text{g mezcla}}\quad\rightarrow\quad 37{,}6\text{ \% Ag}$$

El porcentaje total de plata en la mezcla es:

28,7 % Ag (procedente del AgBr) + 37,6 % Ag (procedente del AgCl) = 66,3 % Ag

1.9. El análisis de un escape de un proyectil de artillería de la Primera Guerra Mundial da los siguientes resultados: hidrógeno = 3,88 % y arsénico = 96,12 %. ¿Cuál es la fórmula estequiométrica de este compuesto?

(Galicia 2001)

Tomando una base de cálculo de 100 g de compuesto, el número de moles de átomos de cada elemento es:

$$100\text{ g compuesto}\cdot\frac{3{,}88\text{ g H}}{100\text{ g compuesto}}\cdot\frac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}}=3{,}88\text{ mol H}$$

$$100\text{ g compuesto}\cdot\frac{96{,}12\text{ g As}}{100\text{ g compuesto}}\cdot\frac{1\text{ mol As}}{74{,}9\text{ g As}}=1{,}28\text{ mol As}$$

Relacionando las cantidades de ambos elementos se obtiene la fórmula empírica del compuesto:

$$\frac{3{,}88\text{ mol H}}{1{,}28\text{ mol As}}=3\frac{\text{mol H}}{\text{mol As}}\quad\rightarrow\quad\text{Fórmula empírica: }AsH_3$$

1.10. Una muestra de 30,0 g de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se quema en exceso de oxígeno y se producen 66,0 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.
a) Calcule el número de moléculas de cada uno de los compuestos que se forman.
b) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si su masa molecular es 100?
c) Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático, escriba las fórmulas estructurales y nombre todos los isómeros posibles.

(Extremadura 2001) (Baleares 2017)

a) El número de moléculas de CO_2 es:

$$66{,}0\text{ g }CO_2\cdot\frac{1\text{ mol }CO_2}{44{,}0\text{ g }CO_2}\cdot\frac{6{,}022\cdot10^{23}\text{ moléculas }CO_2}{1\text{ mol }CO_2}=9{,}03\cdot10^{22}\text{ moléculas }CO_2$$

El número de moléculas de H_2O es:

$$21{,}6\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 7{,}23 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas H}_2\text{O}$$

b) Teniendo en cuenta que en la combustión del compuesto orgánico (X) todo el C se transforma en CO_2 y el H en H_2O, los moles de átomos en la muestra del compuesto X son:

$$66{,}0\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} = 1{,}50\ \text{mol C}$$

$$21{,}6\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 2{,}40\ \text{mol H}$$

El oxígeno contenido en el compuesto X se calcula por diferencia:

$$30\ \text{g X} - \left[\left(1{,}5\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) + \left(2{,}4\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)\right] \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 0{,}60\ \text{mol O}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan los moles de átomos de cada elemento con la masa molar del compuesto X:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1{,}50\ \text{mol C}}{30\ \text{g X}} \cdot \frac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 5\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{2{,}40\ \text{mol H}}{30\ \text{g X}} \cdot \frac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 8\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \frac{0{,}60\ \text{mol O}}{30\ \text{g X}} \cdot \frac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \text{Fórmula molecular: } C_5H_8O_2$$

c) La fórmula del hidrocarburo saturado de cinco carbonos es C_5H_{12}, como la fórmula propuesta tiene cuatro átomos de hidrógeno menos quiere decir que presenta dos insaturaciones, una de las cuales corresponde al grupo carbonilo, C=O. Los posibles isómeros son:

$COOH-CH=CH-CH_2-CH_3$	ácido 2-pentenoico
$COOH-C(CH_3)=CH-CH_3$	ácido 2-metil-2-butenoico
$COOH-CH_2-CH=CH-CH_3$	ácido 3-pentenoico
$COOH-CH(CH_3)-CH=CH_2$	ácido 2-metil-3-butenoico
$COOH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	ácido 4-pentenoico
$COOH-CH=C(CH_3)-CH_3$	ácido 3-metil-2-butenoico
$COOH-C(CH_2-CH_3)=CH_2$	ácido 2-etilpropenoico
$COOH-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	ácido 3-metil-3-butenoico

(Este problema ha sido propuesto en O.Q.N. Ciudad Real 1997).

1.11. Cuando se calientan 2,451 g de MXO_3 puro y seco, se liberan 0,960 g de oxígeno y se obtiene también un compuesto sólido, MX, que pesa 1,491 g. Cuando esta última cantidad se trata con exceso de $AgNO_3$ reacciona completamente y forma 2,87 g de AgX sólido. Calcule las masas atómicas de M y X.

(Canarias 2002) (Granada 2016)

Llamando M_X y M_M a las masas molares de los elementos X y M.

- La masa de oxígeno que se libera permite escribir la siguiente ecuación:

$$2{,}451\ \text{g MXO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol MXO}_3}{(M_X + M_M + 3 \cdot 16{,}0)\ \text{g MXO}_3} \cdot \frac{3\ \text{mol O}}{1\ \text{mol MXO}_3} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}} = 0{,}960\ \text{g O}$$

- La masa de AgX que se deposita permite escribir la siguiente ecuación:

$$1{,}491\ \text{g MX} \cdot \frac{1\ \text{mol MX}}{(M_\text{X} + M_\text{M})\ \text{g MX}} \cdot \frac{1\ \text{mol X}}{1\ \text{mol MX}} \cdot \frac{1\ \text{mol AgX}}{1\ \text{mol X}} \cdot \frac{(M_\text{X} + 107{,}9)\ \text{g AgX}}{1\ \text{mol AgX}} = 2{,}87\ \text{g AgX}$$

Resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$74{,}55 = M_\text{X} + M_\text{M}$$

$$0{,}520\ (107{,}9 + M_\text{X}) = M_\text{X} + M_\text{M}$$

se obtienen las masas molares de los elementos X y M, respectivamente:

$$M_\text{X} = 35{,}5\ \text{g mol}^{-1} \qquad M_\text{M} = 39{,}1\ \text{g mol}^{-1}$$

Masas molares que corresponden, respectivamente, a los elementos cloro y potasio.

1.12. Se introducen en un tubo graduado 20 cm^3 de un hidrocarburo gaseoso desconocido, C_xH_y, y 50 cm^3 de oxígeno. Después de la combustión y la condensación del vapor de agua al volver a las condiciones iniciales queda un residuo gaseoso de 30 cm^3 que al ser tratado con potasa cáustica se reduce a 10 cm^3. Determine la fórmula del hidrocarburo.

(Castilla y León 2002)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del hidrocarburo es:

$$\text{C}_x\text{H}_y + \left(x + \frac{y}{4}\right)\ \text{O}_2 \rightarrow x\ \text{CO}_2 + \frac{y}{2}\ \text{H}_2\text{O}$$

Al atravesar los gases fríos procedentes de la combustión (CO_2 y O_2 sobrante) la disolución acuosa de KOH se produce la absorción del CO_2 quedando el O_2 sin reaccionar. Por tanto, si los 30 cm^3 de gases se reducen a 10 cm^3, quiere decir que la mezcla contenía 20 cm^3 de CO_2 y 10 cm^3 de O_2 sin reaccionar.

Considerando comportamiento ideal para los gases, y de acuerdo con la ley de Avogadro, la relación volumétrica coincide con la relación molar:

$$\frac{20\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2}{20\ \text{cm}^3\ \text{hidrocarburo}} \rightarrow \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol hidrocarburo}} \rightarrow \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol hidrocarburo}}$$

El volumen de O_2 consumido por el carbono del hidrocarburo es:

$$20\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{O}_2}{1\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2} = 20\ \text{cm}^3\ \text{O}_2$$

Si se consumen 40 cm^3 de O_2 y 20 cm^3 son consumidos por el carbono, los 20 cm^3 restantes reaccionan con el hidrógeno:

$$\frac{20\ \text{cm}^3\ \text{O}_2}{20\ \text{cm}^3\ \text{hidrocarburo}} \rightarrow \frac{1\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol hidrocarburo}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol O}_2} = \frac{2\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol hidrocarburo}}$$

Relacionando las cantidades de ambos elementos se obtiene la fórmula molecular del hidrocarburo:

$$\frac{\dfrac{2\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol hidrocarburo}}}{\dfrac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol hidrocarburo}}} = \frac{2\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2} = \frac{4\ \text{mol H}}{1\ \text{mol C}} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } \text{CH}_4$$

1.13. Cuando se queman 2,371 g de carbono, se forman 8,688 g de un óxido de este elemento. En condiciones normales, 1 L este óxido pesa 1,9768 g. Determine su fórmula.

(Baleares 2002)

Considerando comportamiento ideal, la masa molar del óxido es:

$$M = (1{,}9768\ \text{g L}^{-1}) \cdot (22{,}4\ \text{L mol}^{-1}) = 44{,}2\ \text{g mol}^{-1}$$

La cantidad de oxígeno que contiene la muestra de óxido es:

$$8{,}688\ \text{g óxido} - 2{,}371\ \text{g C} = 6{,}317\ \text{g O}$$

Relacionando las cantidades de ambos elementos con la masa molar del óxido se obtiene la fórmula molecular del mismo:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{2{,}371\ \text{g C}}{8{,}688\ \text{g óxido}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \dfrac{44{,}2\ \text{g óxido}}{1\ \text{mol óxido}} = 1\,\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol óxido}} \\[2ex] \dfrac{6{,}317\ \text{g O}}{8{,}688\ \text{g óxido}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \dfrac{44{,}2\ \text{g óxido}}{1\ \text{mol óxido}} = 2\,\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol óxido}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } CO_2$$

1.14. Indique en un mol de Fe_2O_3:
a) El número total de átomos.
b) El número total de moléculas-fórmula.
c) El número total de iones divalentes.
d) El número total de iones trivalentes.

(Valencia 2002)

a) El número total de átomos es:

$$1{,}0\ \text{mol } Fe_2O_3 \cdot \frac{5\ \text{mol átomos}}{1\ \text{mol } Fe_2O_3} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{átomos}}{1\ \text{mol átomos}} = 3{,}0 \cdot 10^{24}\ \text{átomos}$$

b) El número total de moléculas-fórmula (sería más correcto decir unidades-fórmula) es:

$$1{,}0\ \text{mol } Fe_2O_3 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{unidades fórmula}}{1\ \text{mol } Fe_2O_3} = 6{,}0 \cdot 10^{23}\ \text{unidades fórmula}$$

c) El número total de iones divalentes es:

$$1{,}0\ \text{mol } Fe_2O_3 \cdot \frac{3\ \text{mol } O^{2-}}{1\ \text{mol } Fe_2O_3} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{iones } O^{2-}}{1\ \text{mol } O^{2-}} = 1{,}8 \cdot 10^{24}\ \text{iones } O^{2-}$$

d) El número total de iones trivalentes es:

$$1{,}0\ \text{mol } Fe_2O_3 \cdot \frac{2\ \text{mol } Fe^{3+}}{1\ \text{mol } Fe_2O_3} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{iones } Fe^{3+}}{1\ \text{mol } Fe^{3+}} = 1{,}2 \cdot 10^{24}\ \text{iones } Fe^{3+}$$

1.15. Una muestra de 1,5 g de un compuesto orgánico formado por C, H y O se quema en exceso de oxígeno obteniéndose 2,997 g de CO_2 y 1,227 g de H_2O. Si una muestra de 0,438 g del compuesto, al vaporizarla a 100 °C y 750 mmHg, ocupa 155 mL:
a) Calcule la fórmula molecular de dicho compuesto.
b) Proponga diferentes isómeros para la fórmula encontrada.

(Cádiz 2003) (Baleares 2014)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{0{,}438\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{(750\ \text{mmHg}) \cdot (155\ \text{mL})} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 87{,}6\ \text{g mol}^{-1}$$

- El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{2{,}997\ \text{g } CO_2}{1{,}5\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{44{,}0\ \text{g } CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{87{,}6\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{1{,}227\ \text{g } H_2O}{1{,}5\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O}{18{,}0\ \text{g } H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol } H_2O} \cdot \frac{87{,}6\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{87{,}6\ \text{g X} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(8\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_4H_8O_2$.

b) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C_4H_{10}, se deduce que el compuesto debe presentar una insaturación, por tanto, si contiene dos átomos de oxígeno, los compuestos más corrientes posibles, deben ser ácidos carboxílicos y ésteres:

$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$	ácido butanoico
$CH_3–CH(CH_3)–COOH$	ácido metilpropanoico
$CH_3–CH_2–COO–CH_3$	propanoato de metilo
$CH_3–COO–CH_2–CH_3$	acetato de etilo
$H–COO–CH_2–CH_2–CH_3$	metanoato de propilo
$H–COO–C(CH_3)_2$	metanoato de isopropilo

(En Baleares 2014 se añade el apartado b que coincide con el de Canarias 2006).

1.16. El análisis elemental de un determinado compuesto orgánico proporciona la siguiente información sobre su composición: carbono 30,45 %; hidrógeno 3,83 %; cloro 45,69 % y oxígeno 20,23 %. La densidad de su vapor es 5,48 veces la del aire, que es igual a 1,29 g L^{-1} en condiciones normales de presión y temperatura. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

(Baleares 2003)

En primer lugar, se calcula la masa molar del compuesto a partir de su densidad relativa respecto al aire:

$$d = \frac{\rho_X}{\rho_{aire}} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} d = \text{densidad relativa} \\ \rho_X = \text{densidad del compuesto X} \\ \rho_{aire} = \text{densidad del aire} \end{cases}$$

El valor de la densidad es:

$$\rho_X = 5{,}48 \cdot (1{,}29\ \text{g L}^{-1}) = 7{,}07\ \text{g L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de la masa molar del compuesto es:

$$M = (7{,}07\ \text{g L}^{-1}) \cdot (22{,}4\ \text{L mol}^{-1}) = 158\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan las cantidades de cada uno de los elementos con la masa molar del compuesto X:

$$\left.\begin{aligned} \frac{30{,}45\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{158\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 4\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{3{,}83\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \frac{158\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \frac{45{,}69\ \text{g Cl}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{35{,}5\ \text{g Cl}} \cdot \frac{158\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 2\frac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}} \\ \frac{20{,}23\ \text{g O}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \frac{158\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} &= 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_4H_6Cl_2O_2$$

1.17. Los compuestos inorgánicos cristalinos que contienen un número definido de moléculas de agua se denominan hidratos, y se caracterizan por presentar una composición definida. Un calentamiento moderado de estos compuestos provoca el desprendimiento progresivo de las moléculas de agua presentes. Cuando se calienta un hidrato de sulfato de cobre, sufre una serie de transformaciones:
Una muestra de 2,574 g de un hidrato "A" se calentó a 140 °C transformándose en 1,833 g de otro hidrato "B", que al ser calentada a 400 °C se transformó en 1,647 g de sal anhidra. Esta, calentada a 1.000 °C, proporcionó 0,819 g de un óxido de cobre.
Calcule las fórmulas de los hidratos "A" y "B" y del óxido de cobre.

(Valencia 2003) (Murcia 2016)

Los hidratos están constituidos por las siguientes cantidades:

$$\text{Hidrato A} \rightarrow \begin{cases} 1{,}647 \text{ g sal anhidra} \\ (2{,}547 - 1{,}647) \text{ g } H_2O = 0{,}927 \text{ g } H_2O \end{cases}$$

$$\text{Hidrato B} \rightarrow \begin{cases} 1{,}647 \text{ g sal anhidra} \\ (1{,}833 - 1{,}647) \text{ g } H_2O = 0{,}186 \text{ g } H_2O \end{cases}$$

En primer lugar, hay que determinar de qué sulfato de cobre se trata. La cantidad de óxido de cobre obtenido al final del proceso permite la determinación de las fórmulas del hidrato B y del óxido:

$$0{,}819 \text{ g } Cu_xO \cdot \frac{1 \text{ mol } Cu_xO}{(63{,}5x + 16{,}0) \text{ g } Cu_xO} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cu_xSO_4}{1 \text{ mol } Cu_xO} \cdot \frac{(63{,}5x + 96{,}1) \text{ g } Cu_xSO_4}{1 \text{ mol } Cu_xSO_4} = 1{,}647 \text{ g } Cu_xSO_4$$

Se obtiene $x \approx 1$, por tanto, el sulfato de cobre es $CuSO_4$ y el óxido es CuO.

Para obtener la fórmula de los hidratos se relacionan los moles de $CuSO_4$ y de H_2O:

$$\left.\begin{aligned} 0{,}186 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O} &= 1{,}03 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2O \\ 1{,}647 \text{ g } CuSO_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CuSO_4}{159{,}6 \text{ g } CuSO_4} &= 1{,}03 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CuSO_4 \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{1{,}03 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2O}{1{,}03 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CuSO_4} = 1$$

La fórmula del hidrato B es $CuSO_4 \cdot H_2O$.

$$\left.\begin{aligned} 0{,}927 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O} &= 5{,}15 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2O \\ 1{,}647 \text{ g } CuSO_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CuSO_4}{159{,}6 \text{ g } CuSO_4} &= 1{,}03 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CuSO_4 \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{5{,}15 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2O}{1{,}03 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CuSO_4} = 5$$

La fórmula del hidrato A es $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

1.18. Calcule la fórmula empírica de un compuesto cuya composición centesimal es 24,25 % de carbono; 4,05 % de hidrógeno y 71,7 % de cloro. Sabiendo que una muestra de 3,1 g de dicho compuesto en estado gaseoso a 110 °C y 744 mmHg ocupan un volumen de 1,0 L, calcule su fórmula molecular.
¿Cuántos moles y moléculas del compuesto habrá en los 3,1 g?

(Canarias 2003)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{3{,}1 \text{ g} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (110 + 273{,}15) \text{ K}}{744 \text{ mmHg} \cdot 1{,}0 \text{ L}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 99 \text{ g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan las cantidades de cada uno de los elementos con la masa molar del compuesto X:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{24{,}25\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \dfrac{99\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\,\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{4{,}05\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \dfrac{99\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\,\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{71{,}7\ \text{g Cl}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Cl}}{35{,}5\ \text{g Cl}} \cdot \dfrac{99\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\,\dfrac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_2Cl_2H_4$$

El número moles y moléculas del compuesto $C_2Cl_2H_4$ en la muestra es:

$$3{,}1\ \text{g } C_2Cl_2H_4 \cdot \frac{1\ \text{mol } C_2Cl_2H_4}{99\ \text{g } C_2Cl_2H_4} = 0{,}031\ \text{mol } C_2Cl_2H_4$$

$$0{,}031\ \text{mol } C_2Cl_2H_4 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas } C_2Cl_2H_4}{1\ \text{mol } C_2Cl_2H_4} = 1{,}9 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas } C_2Cl_2H_4$$

1.19. Una muestra de 30,0 g de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se quema en exceso de oxígeno y se produce 66,0 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.
a) Calcule la composición centesimal y la fórmula empírica de dicho compuesto.
b) Calcule la fórmula molecular de dicho compuesto sabiendo que 0,492 del mismo ocupan un volumen de 120,2 mL a 25 °C y 1 atm.
c) Considerando que la fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático (R–COOH) de cadena abierta (no cíclico), escriba las siete fórmulas estructurales que son compatibles con la fórmula molecular de dicho compuesto y nombre todos los compuestos.
d) Indique el tipo de hibridación que presenta el átomo de carbono del grupo funcional ácido carboxílico, el número de enlaces π y el número de electrones de valencia no enlazantes de dicho grupo funcional.
e) Se prepara una disolución disolviendo 10 g de dicho compuesto en agua hasta obtener 250 mL de disolución.
e1) ¿Cuál es la concentración molar del ácido?
e2) ¿Cuántos mL de disolución de hidróxido de sodio 0,50 M serían necesarios para neutralizar 25 mL de la disolución ácida anterior?

(Sevilla 2003)

a-b) Teniendo en cuenta que en la combustión del compuesto orgánico HX todo el C se transforma en CO_2 y el H en H_2O, su composición centesimal es:

$$\frac{66{,}0\ \text{g } CO_2}{30{,}0\ \text{g HX}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{44{,}0\ \text{g } CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot 100 = 60{,}0\ \%\ \text{C}$$

$$\frac{21{,}6\ \text{g } H_2O}{30{,}0\ \text{g HX}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O}{18{,}0\ \text{g } H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol } H_2O} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} \cdot 100 = 8{,}0\ \%\ \text{H}$$

El oxígeno contenido en el compuesto HX se calcula por diferencia:

$$100\ \%\ \text{HX} - (60{,}0\ \%\ \text{C} + 8{,}0\ \%\ \text{H}) = 32{,}0\ \%\ \text{O}$$

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto HX a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{0{,}492\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 120{,}2\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 100\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan los moles de átomos de cada elemento con la masa molar del compuesto X:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{60{,}0\text{ g C}}{100\text{ g HX}}\cdot\dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}}\cdot\dfrac{100\text{ g HX}}{1\text{ mol HX}}=5\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol HX}}\\[2ex]\dfrac{8{,}0\text{ g H}}{100\text{ g HX}}\cdot\dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}}\cdot\dfrac{100\text{ g HX}}{1\text{ mol HX}}=8\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol HX}}\\[2ex]\dfrac{32{,}0\text{ g O}}{100\text{ g HX}}\cdot\dfrac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}}\cdot\dfrac{100\text{ g HX}}{1\text{ mol HX}}=2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol HX}}\end{array}\right\}\quad\rightarrow\quad\text{fórmula molecular: }C_5H_8O_2$$

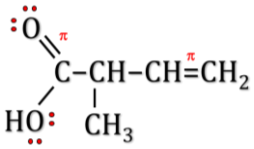
Como la fórmula molecular obtenida no se puede simplicar la fórmula empírica es la misma.

c) La fórmula del hidrocarburo saturado de cinco carbonos es C_5H_{12}, como la fórmula propuesta tiene cuatro átomos de hidrógeno menos quiere decir que presenta dos insaturaciones, una de las cuales corresponde al grupo carbonilo, C=O. Los posibles isómeros son:

$COOH-CH=CH-CH_2-CH_3$	ácido 2-pentenoico
$COOH-C(CH_3)=CH-CH_3$	ácido 2-metil-2-butenoico
$COOH-CH_2-CH=CH-CH_3$	ácido 3-pentenoico
$COOH-CH(CH_3)-CH=CH_2$	ácido 2-metil-3-butenoico
$COOH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	ácido 4-pentenoico
$COOH-CH=C(CH_3)-CH_3$	ácido 3-metil-2-butenoico
$COOH-C(CH_2-CH_3)=CH_2$	ácido 2-etilpropenoico o 2-etilacrílico
$COOH-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	ácido 3-metil-3-butenoico

d) Si un átomo de carbono presenta un enlace doble tiene hibridación sp^2.

En los enlaces dobles, uno de los enlaces es σ y el otro es π, por tanto, el átomo de carbono del grupo carboxilo que presenta un enlace doble tiene 1 enlace π.



Además, el grupo carboxilo presenta 8 electrones no enlazantes, cuatro sobre cada átomo de oxígeno.

e1) La concentración molar de la disolución ácida preparada es:

$$\frac{10\text{ g }C_5H_8O_2}{250\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol }C_5H_8O_2}{100\text{ g }C_5H_8O_2}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}=0{,}40\text{ M}$$

e2) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $C_5H_8O_2$ y NaOH es:

$$C_5H_8O_2(aq)+NaOH(aq)\rightarrow NaC_5H_7O_2(aq)+H_2O(l)$$

Relacionando el ácido a neutralizar con NaOH 0,50 M:

$$25\text{ mL }C_5H_8O_2\text{ 0,40 M}\cdot\frac{0{,}40\text{ mmol }C_5H_8O_2}{1\text{ mL }C_5H_8O_2\text{ 0,40 M}}\cdot\frac{1\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mmol }C_5H_8O_2}\cdot\frac{1\text{ mL NaOH 0,50 M}}{0{,}50\text{ mmol NaOH}}=20\text{ mL NaOH 0,50 M}$$

(Problema similar al propuesto en O.Q.N. Ciudad Real 1997 y en ambos, se omite el ácido 2-etilpropenoico o 2-etilacrílico como posible isómero).

1.20. El análisis elemental de una cierta sustancia orgánica indica que está compuesta únicamente por C, H y O. Al oxidar esta sustancia en presencia del catalizador adecuado, todo el carbono se oxida a dióxido de carbono y todo el hidrógeno a agua. Cuando se realiza esta oxidación catalítica con 1,000 g de compuesto se obtienen 0,978 g de dióxido de carbono y 0,200 g de agua. Sabiendo que la masa molecular de esta sustancia es 90 g mol^{-1}:
a) Determine la fórmula molecular del compuesto.
b) Proponga una estructura de Lewis y nombre el compuesto orgánico del que trata el problema.

(Baleares 2004) (Baleares 2015)

Relacionando las cantidades dadas con la masa molar del compuesto se puede obtener la fórmula molecular del mismo.

- El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2:

$$\frac{0{,}978\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{90\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

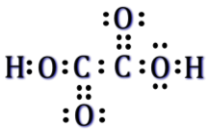
$$\frac{0{,}200\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{90\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{90\ \text{g X} - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(2\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_2H_2O_4$.

Con esa fórmula molecular, un compuesto con dos átomos de carbono debe tener los átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno formando grupos OH, y los dos átomos de oxígeno restantes deben estar unidos a los átomos de carbono mediante dobles enlaces formando grupos C=O. Por lo tanto, la única posibilidad es que el compuesto presente dos grupos carboxilo. El único compuesto posible es el ácido etanodioico u oxálico cuya fórmula semidesarrollada es COOH−COOH. Su estructura de Lewis es:



1.21. Cuando se lleva a cabo la combustión completa de 2,00 g de cierto hidrocarburo, se desprenden 6,286 g de CO_2 y 2,571 g de vapor de H_2O. Se sabe que 2,00 g de compuesto a 20 °C y 710 mmHg ocupan un volumen de 0,9195 L. Determine la fórmula molecular de dicho compuesto.

(Canarias 2004)

Suponiendo que en estado gaseoso el hidrocarburo se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{2{,}00\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{(710\ \text{mmHg}) \cdot (0{,}9195\ \text{L})} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 55{,}9\ \text{g mol}^{-1}$$

- El C contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de CO_2:

$$\frac{6{,}286\ \text{g}\ CO_2}{2{,}00\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{55{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{2{,}571\ \text{g}\ H_2O}{2{,}00\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{55{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es C_4H_8.

1.22. El 68,8 % de una mezcla de bromuro de plata y sulfuro de plata es plata. Calcule la composición de la mezcla.

(Valencia 2004)

Tomando una base de cálculo de 100 g de mezcla y llamando x e y, respectivamente, a los moles de AgBr y Ag_2S en la misma, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ mol AgBr} \cdot \frac{187{,}8 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} + y \text{ mol } Ag_2S \cdot \frac{247{,}8 \text{ g } Ag_2S}{1 \text{ mol } Ag_2S} = 100 \text{ g mezcla}$$

La cantidad de plata contenida en los compuestos iniciales es:

$$x \text{ mol AgBr} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol AgBr}} + y \text{ mol } Ag_2S \cdot \frac{2 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol } Ag_2S} = 68{,}8 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107{,}9 \text{ g Ag}}$$

Resolviendo en sistema formado por ambas ecuaciones se obtiene:

$$x = 0{,}329 \text{ mol AgBr} \qquad y = 0{,}155 \text{ mol } Ag_2S$$

La composición de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$0{,}329 \text{ mol AgBr} \cdot \frac{187{,}8 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} \cdot 100 = 61{,}7 \text{ \% AgBr}$$

$$0{,}155 \text{ mol } Ag_2S \cdot \frac{247{,}8 \text{ g } Ag_2S}{1 \text{ mol } Ag_2S} \cdot 100 = 38{,}3 \text{ \% } Ag_2S$$

1.23. En la combustión de 0,6240 g de un compuesto orgánico que solo contiene C, H y O se obtienen 0,2160 g de agua. Todo el carbono contenido en 0,4160 g del dicho compuesto orgánico se transformó en 1,2000 g de carbonato de calcio. El compuesto orgánico es un ácido triprótico (tricarboxílico), y su sal contiene un 61,22 % de plata.
Calcule las fórmulas empírica y molecular del compuesto.

(Valencia 2004)

Teniendo en cuenta que por tratarse de un ácido tricarboxílico la sal correspondiente contendrá 3 mol de plata (Ag_3A), se puede calcular, en primer lugar, la masa molar de la sal de plata (Ag_3A):

$$\frac{3 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol } Ag_3A} \cdot \frac{107{,}9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Ag_3A}{M \text{ g } Ag_3A} = \frac{61{,}22 \text{ g Ag}}{100 \text{ g } Ag_3A} \quad \rightarrow \quad M = 528{,}7 \text{ g mol}^{-1}$$

La masa molar del ácido (H_3A) se obtiene reemplazando la plata de la sal por hidrógeno:

$$528{,}7 \text{ g } Ag_3A - \left(3 \text{ mol Ag} \cdot \frac{107{,}9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}}\right) + \left(3 \text{ mol H} \cdot \frac{1{,}0 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}\right) = 208{,}0 \text{ g}$$

- El C se determina en forma de $CaCO_3$.

$$\frac{1{,}2000 \text{ g } CaCO_3}{0{,}4160 \text{ g } H_3A} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{100{,}1 \text{ g } CaCO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CaCO_3} \cdot \frac{208{,}0 \text{ g } H_3A}{1 \text{ mol } H_3A} = 6 \frac{\text{mol C}}{\text{mol } H_3A}$$

- El H se determina en forma de H_2O.

$$\frac{0{,}2160 \text{ g } H_2O}{0{,}6240 \text{ g } H_3A} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O} \cdot \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{208{,}0 \text{ g } H_3A}{1 \text{ mol } H_3A} = 8 \frac{\text{mol H}}{\text{mol } H_3A}$$

- El O se determina por diferencia.

$$\frac{208{,}0 \text{ g } H_3A - \left(6 \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) - \left(8 \text{ mol H} \cdot \frac{1{,}0 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}\right)}{1 \text{ mol } H_3A} \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16{,}0 \text{ g O}} = 8 \frac{\text{mol O}}{\text{mol } H_3A}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_6H_8O_8$.

Simplificando la fórmula molecular se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_3H_4O_4)_n$.

1.24. Un compuesto orgánico contiene un 51,613 % de oxígeno; 38,709 % de carbono y 9,677 % de hidrógeno. Calcule:
a) Su fórmula empírica.
b) Si 2,00 g de esta sustancia, ocupan 0,9866 L a 1 atm y 100 °C, ¿cuál es su fórmula molecular?

(Cádiz 2004)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{2{,}00\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 0{,}9866\ \text{L}} = 62{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan las cantidades de cada uno de los elementos con la masa molar del compuesto X:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{38{,}709\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{9{,}677\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{51{,}613\ \text{g O}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_2H_6O_2$$

Simplificando la fórmula molecular se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(CH_3O)_n$.

1.25. Algunos compuestos alifáticos organoclorados (como el cloruro de metilo, tricloroetano y tricloroetileno) se utilizan con profusión en el desengrasado de metales, lavado en seco, aerosoles, pinturas, adhesivos, etc. Se calcula que cerca del 70 % de estos productos se escapan hacia la troposfera, donde intervienen en numerosas reacciones radicalarias, algunas de consecuencias todavía desconocidas.
Un compuesto organoclorado tiene la siguiente composición centesimal: 24,2 % de carbono, 4,1 % de hidrógeno y 71,7 % de cloro. Además, 1,00 L de dicho compuesto en estado gaseoso, medido a 745 mmHg y 110 °C, tiene una masa de 3,10 g.
Deduzca las fórmulas empírica y molecular de dicho compuesto.
b) Establecida la fórmula molecular, indique el tipo de isomería que presenta dicho compuesto. Escriba y nombre los isómeros posibles.
c) Sabiendo que este compuesto presenta un momento dipolar neto, determine su fórmula desarrollada.
d) ¿Qué compuesto presentará un punto de ebullición más alto, el cloruro de metilo o tricloroetano? Razone la respuesta.
e) Establezca las estructuras de Lewis del tricloroetano. ¿Qué tipo de radicales generaría el tricloroetano al irradiarlo con una energía ($h\nu$) adecuada?
f) En condiciones normales, 10 mL de un hidrocarburo gaseoso insaturado (C_nH_{2n}) requieren 60 mL de O_2 para su combustión completa. El hidrocarburo forma con Cl_2 un compuesto de adición organoclorado que contiene un 55,92 % de cloro. ¿Cuál es la fórmula molecular del hidrocarburo y la del compuesto de adición organoclorado? ¿Cuántos compuestos distintos se pueden establecer para la misma fórmula molecular de este hidrocarburo insaturado?

(Sevilla 2004) (Sevilla 2005)

a) Considerando comportamiento ideal, la masa molar de la sustancia problema (X) es:

$$M = \frac{(3{,}10\ \text{g X}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (110 + 273{,}15)\ \text{K}}{745\ \text{mmHg} \cdot 1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 99{,}3\ \text{g mol}^{-1}$$

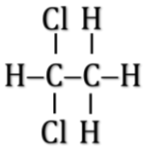
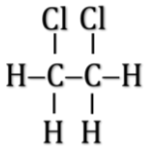
Relacionando los contenidos de cada elemento con la masa molar:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{24{,}2\text{ g C}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}}\cdot\dfrac{99{,}3\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{71{,}7\text{ g Cl}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol Cl}}{35{,}5\text{ g Cl}}\cdot\dfrac{99{,}3\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=2\dfrac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{4{,}1\text{ g H}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}}\cdot\dfrac{99{,}3\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=4\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}}\end{array}\right\}\rightarrow\quad\text{Fórmulas}\left\{\begin{array}{l}\text{molecular: }C_2Cl_2H_4\\[2ex]\text{empírica: }(CClH_2)_n\end{array}\right.$$

b) Se trata de un hidrocarburo de 2 carbonos que no presenta instauraciones, luego la única isomería posible es de posición de los átomos de cloro. Los dos únicos isómeros posibles son:

$ClCH_2CH_2Cl \rightarrow$ 1,2-dicloroetano $\qquad$ $Cl_2CHCH_3 \rightarrow$ 1,1-dicloroetano

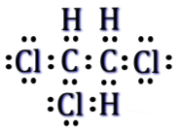
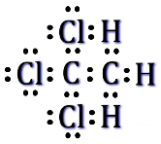
c) Las fórmulas desarrolladas del 1,1-dicloroetano y 1,2-dicloroetano son:

d) Presentará un punto de ebullición más elevado la sustancia que sea más voluminosa (tenga mayor masa molar), ya que en ella existirán más fuerzas intermoleculares tipo dispersión de London.

Sustancia	Fórmula	M (g mol^{-1})
tricloroetano	Cl_3CCH_3	133,5
cloruro de metilo	CH_3Cl	50,5

e) Las estructuras de Lewis de los dos isómeros del tricloroetano son:

- En el caso del 1,1,2-tricloroetano se pueden dar 5 posibles roturas con estos radicales:

H•	•CHClCHCl$_2$
Cl•	•CH$_2$CHCl$_2$
CH$_2$Cl •	•CHCl$_2$
CH$_2$ClCCl$_2$ •	•H
CH$_2$ClCHCl•	•Cl

- En el caso del 1,1,1-tricloroetano se pueden dar 3 posibles roturas con estos radicales:

H•	•CH$_2$CCl$_3$
CH$_2$•	•CCl$_3$
CH$_3$CCl$_2$•	•Cl

f) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión de un hidrocarburo insaturado es:

$$C_nH_{2n}+\frac{3n}{2}\,O_2\rightarrow n\,CO_2+n\,H_2O$$

De acuerdo con la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación (1808), la relación volumétrica coincide con la relación molar y permite obtener la fórmula del compuesto:

$$\frac{60\text{ mL }O_2}{10\text{ mL }C_nH_{2n}}\cdot\frac{1\text{ mmol }O_2}{V\text{ mL }O_2}\cdot\frac{V\text{ mL }C_nH_{2n}}{1\text{ mmol }C_nH_{2n}}=\frac{3n/2}{1}\qquad\rightarrow\qquad n=4$$

La fórmula del hidrocarburo insaturado es, C_4H_8.

La reacción de adición entre el C_4H_8 y el Cl_2 permite la obtención de dos compuestos organoclorados, $C_4H_8Cl_2$ y C_4H_9Cl. De ambos el que contiene un 55,92 % en masa de cloro es el $C_4H_8Cl_2$:

$$\frac{2\text{ mol Cl}}{1\text{ mol C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2}\cdot\frac{35{,}5\text{ g Cl}}{1\text{ mol Cl}}\cdot\frac{1\text{ mol C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2}{127\text{ g C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2}\cdot 100 = 55{,}92\text{ \% Cl}$$

El hidrocarburo insaturado C_4H_8 presenta 4 compuestos diferentes (isómeros) que se ajustan a dicha fórmula molecular: 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno y 2-metilpropeno.

(En el problema propuesto en Sevilla 2005 se reemplaza el apartado e por el f).

1.26. La combustión de 5,60 g de un cicloalcano permite obtener 17,6 g de dióxido de carbono. Se sabe que la densidad del compuesto es 2,86 g L^{-1} a 1 atm y 25 °C. Determine la fórmula molecular de dicho compuesto.

(Canarias 2005)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del cicloalcano. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{(2{,}86\text{ g L}^{-1})\cdot(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\text{ K}}{1\text{ atm}} = 69{,}9\text{ g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el cicloalcano se determina en forma de CO_2:

$$\frac{17{,}6\text{ g CO}_2}{5{,}60\text{ g cicloalcano}}\cdot\frac{1\text{ mol CO}_2}{44{,}0\text{ g CO}_2}\cdot\frac{1\text{ mol C}}{1\text{ mol CO}_2}\cdot\frac{69{,}9\text{ g cicloalcano}}{1\text{ mol cicloalcano}} = \frac{5\text{ mol C}}{\text{mol cicloalcano}}$$

▪ Como los cicloalcanos son hidrocarburos cíclicos saturados, el resto del contenido del mismo es hidrógeno y se determina por diferencia:

$$\frac{\left(69{,}9\text{ g cicloalcano} - 5\text{ mol C}\cdot\frac{12\text{ g C}}{1\text{ mol C}}\right)\text{g H}}{1\text{ mol cicloalcano}}\cdot\frac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}} = \frac{10\text{ mol H}}{\text{mol cicloalcano}}$$

La fórmula molecular o verdadera del cicloalcano es C_5H_{10}.

1.27. En un matraz de 0,500 L se coloca una lámina de hierro que pesa 0,279 g y se llena con oxígeno a la presión de 1,8 atm y 300 K. Tras la reacción para formar un óxido de hierro, la presión en el interior del matraz resulta ser 1,616 atm. Calcule:
a) Gramos de óxido de hierro que se han formado.
b) Fórmula de dicho óxido.

(Murcia 2005)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre hierro y oxígeno es:

$$2x\text{ Fe(s)} + y\text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{ Fe}_x\text{O}_y\text{(s)}$$

Al ser el oxígeno el único gas presente en el matraz, la diferencia entre las presiones inicial y final proporciona la cantidad de este consumido. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{(1{,}8 - 1{,}616)\text{ atm}\cdot 0{,}5\text{ L}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot 300\text{ K}} = 3{,}7\cdot10^{-3}\text{ mol O}_2$$

a) La masa de óxido formado se obtiene a partir de las cantidades que reaccionan:

$$0{,}279\text{ g Fe} + \left(3{,}7\cdot10^{-3}\text{ mol O}_2\cdot\frac{32{,}0\text{ g O}_2}{1\text{ mol O}_2}\right) = 0{,}397\text{ g óxido}$$

b) Relacionando las cantidades de ambos elementos se obtiene la fórmula empírica del óxido:

$$\left.\begin{array}{r} 0{,}279\text{ g Fe}\cdot\dfrac{1\text{ mol Fe}}{55{,}8\text{ g Fe}} = 5{,}0\cdot10^{-3}\text{ mol Fe} \\[2ex] 3{,}7\cdot10^{-3}\text{ mol O}_2\cdot\dfrac{2\text{ mol O}}{1\text{ mol O}_2} = 7{,}4\cdot10^{-3}\text{ mol O} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{7{,}4\cdot10^{-3}\text{ mol O}}{5{,}0\cdot10^{-3}\text{ mol Fe}} = \frac{3\text{ mol O}}{2\text{ mol Fe}} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$$

1.28. La espinaca tiene un alto contenido en hierro (2 mg/porción de 90 g de espinaca) y también es fuente de ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, que se combina con los iones hierro para formar el oxalato de hierro, sustancia que impide que el organismo absorba el hierro. El análisis de una muestra de 0,109 g de oxalato de hierro indica que contiene 38,82 % de hierro. ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto?

(Baleares 2005)

El número de moles de cada una de las especies es:

$$0{,}109 \text{ g muestra} \cdot \frac{38{,}82 \text{ g Fe}}{100 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55{,}8 \text{ g Fe}} = 7{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}$$

El resto hasta 100 % corresponde al contenido de oxalato:

$$0{,}109 \text{ g muestra} \cdot \frac{61{,}18 \text{ g } C_2O_4^{2-}}{100 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2O_4^{2-}}{88{,}0 \text{ g } C_2O_4^{2-}} = 7{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ mol } C_2O_4^{2-}$$

Relacionando entre sí ambas cantidades se obtiene la fórmula empírica del oxalato de hierro:

$$\frac{7{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}}{7{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ mol } C_2O_4^{2-}} = 1 \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol } C_2O_4^{2-}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } FeC_2O_4$$

1.29. La hemoglobina de los glóbulos rojos de la mayoría de los mamíferos contiene aproximadamente 0,33 % en peso de hierro. Si mediante técnicas físicas se obtiene para la misma un peso molecular de 68.000, ¿cuántos átomos hierro hay en cada molécula de hemoglobina?

(Galicia 2005) (Valencia 2015)

Relacionando el hierro con la hemoglobina (HEM):

$$\frac{0{,}33 \text{ g Fe}}{100 \text{ g HEM}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55{,}8 \text{ g Fe}} \cdot \frac{68.000 \text{ g HEM}}{1 \text{ mol HEM}} = 4 \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol HEM}} \quad \rightarrow \quad 4 \frac{\text{átomos Fe}}{\text{molécula HEM}}$$

(En Valencia 2015 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

1.30. Una mezcla de 2,6482 g de V_2O_5 y VO_2 se sometió a diferentes operaciones de laboratorio que dieron lugar a 2,248 g de V_2O_3. Calcule la composición de la mezcla inicial.

(Valencia 2005) (Castilla y León 2013)

Llamando x e y, respectivamente, a los moles de V_2O_5 y VO_2 presentes en la mezcla se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ mol } V_2O_5 \cdot \frac{181{,}8 \text{ g } V_2O_5}{1 \text{ mol } V_2O_5} + y \text{ mol } VO_2 \cdot \frac{82{,}9 \text{ g } VO_2}{1 \text{ mol } VO_2} = 2{,}6482 \text{ g mezcla} \qquad \text{(ecuación 1)}$$

Las cantidades de V_2O_3 obtenidas a partir de las masas iniciales de ambos óxidos son:

$$x \text{ mol } V_2O_5 \cdot \frac{2 \text{ mol V}}{1 \text{ mol } V_2O_5} \cdot \frac{1 \text{ mol } V_2O_3}{2 \text{ mol V}} \cdot \frac{149{,}8 \text{ g } V_2O_3}{1 \text{ mol } V_2O_3} = 149{,}8\, x \text{ g } V_2O_3$$

$$y \text{ mol } VO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol V}}{1 \text{ mol } VO_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } V_2O_3}{2 \text{ mol V}} \cdot \frac{149{,}8 \text{ g } V_2O_3}{1 \text{ mol } V_2O_3} = 74{,}9\, y \text{ g } V_2O_3$$

A partir de los valores anteriores se puede plantear la siguiente ecuación:

$$(149{,}8\, x + 74{,}9\, y) \text{ g } V_2O_3 = 2{,}248 \text{ g } V_2O_3 \qquad \text{(ecuación 2)}$$

Resolviendo el sistema formado por ambas ecuaciones se obtiene:

$$x = y = 0{,}0100 \text{ mol}$$

Las masas de óxidos de la mezcla inicial son:

$$0{,}0100 \text{ mol } V_2O_5 \cdot \frac{181{,}8 \text{ g } V_2O_5}{1 \text{ mol } V_2O_5} = 1{,}82 \text{ g } V_2O_5$$

$$0{,}0100\ \text{mol VO}_2 \cdot \frac{82{,}9\ \text{g VO}_2}{1\ \text{mol VO}_2} = 0{,}829\ \text{g VO}_2$$

La composición de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{1{,}812\ \text{g V}_2\text{O}_5}{2{,}6482\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 68{,}7\ \%\ \text{V}_2\text{O}_5$$

$$\frac{0{,}829\ \text{g VO}_2}{2{,}6482\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 31{,}3\ \%\ \text{VO}_2$$

1.31. Una muestra de 1,00 g de un compuesto orgánico gaseoso ocupa un volumen de 1,00 L a 200 °C y 0,440 atm. La combustión de 10,0 g de dicho compuesto da lugar a 0,455 mol de CO_2 y 0,455 mol de H_2O. Si dicho compuesto está constituido por C, H y O, se pide:
a) Obtenga sus fórmulas empírica y molecular.
b) Escriba las fórmulas de todos los isómeros posibles que se corresponden con la fórmula molecular obtenida.

(Canarias 2006)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{1{,}00\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15)\ \text{K}}{0{,}440\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}} = 88{,}2\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2:

$$\frac{0{,}455\ \text{mol CO}_2}{10{,}0\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{88{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{0{,}455\ \text{mol H}_2\text{O}}{10{,}0\ \text{g X}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{88{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{88{,}2\ \text{g X} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(8\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_4H_8O_2$ y simplificándola, se obtiene su fórmula empírica o sencilla $(C_2H_4O)_n$.

b) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C_4H_{10}, se deduce que el compuesto debe presentar una insaturación, por tanto, si contiene dos átomos de oxígeno los compuestos más corrientes posibles, deben ser ácidos carboxílicos y ésteres:

$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$	ácido butanoico
$CH_3–CH(CH_3)–COOH$	ácido metilpropanoico
$CH_3–CH_2–COO–CH_3$	propanoato de metilo
$CH_3–COO–CH_2–CH_3$	acetato de etilo
$H–COO–CH_2–CH_2–CH_3$	metanoato de propilo
$H–COO–C(CH_3)_2$	metanoato de isopropilo

(El apartado b de este problema coincide con el propuesto en Cádiz 2003 y Baleares 2014).

1.32. De Sainte-Marie-aux-Mines, localidad francesa, situada en la región de Alsacia, junto a la frontera alemana, famosa por sus yacimientos mineros, ricos en minerales de cobre y plata, se ha extraído un mineral argentífero que contiene un 12,46 % de cloruro de plata, del que se obtiene este metal con un rendimiento en el proceso metalúrgico del 90,4 %. La plata obtenida se transforma en una aleación de plata cuya ley es de 916 g de Ag/1.000 g de aleación. Calcule la cantidad de aleación que se podrá obtener a partir de 2.750 kg de mineral.

(Murcia 2006) (Granada 2018)

La masa de AgCl contenida en el mineral es:

$$2.750\ \text{kg mineral} \cdot \frac{10^3\ \text{g mineral}}{1\ \text{kg mineral}} \cdot \frac{12{,}46\ \text{g AgCl}}{100\ \text{g mineral}} = 3{,}427 \cdot 10^5\ \text{g AgCl}$$

La masa de Ag que se puede extraer del AgCl es:

$$3{,}427 \cdot 10^5\ \text{g AgCl} \cdot \frac{1\ \text{mol AgCl}}{143{,}4\ \text{g AgCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}}{1\ \text{mol AgCl}}\ \frac{107{,}9\ \text{g Ag}}{1\ \text{mol Ag}} = 2{,}578 \cdot 10^5\ \text{g Ag}$$

Considerando un rendimiento del 90,4 %:

$$2{,}578 \cdot 10^5\ \text{g Ag} \cdot \frac{90{,}4\ \text{g Ag (real)}}{100\ \text{g Ag (teórico)}} = 2{,}33 \cdot 10^5\ \text{g Ag}$$

La masa de aleación que se puede fabricar con la Ag obtenida es:

$$2{,}33 \cdot 10^5\ \text{g Ag} \cdot \frac{1.000\ \text{g aleación}}{916\ \text{g Ag}} \cdot \frac{1\ \text{kg aleación}}{1.000\ \text{g aleación}} = 254\ \text{kg aleación}$$

1.33. Cierto compuesto orgánico solo contiene C, H y O, y cuando se produce la combustión de 10,0 g del mismo, se obtienen 8,18 g de agua y 11,4 L de dióxido de carbono medidos a la presión de 740 mmHg y 25 °C. Además se sabe que 9,20 g de dicho compuesto ocupan un volumen de 14.911 mL medidos a la presión de 250 mmHg y 300 °C.
a) Determine las fórmulas empírica y molecular de este compuesto.
b) Formule y nombre dos compuestos orgánicos compatibles con la fórmula molecular obtenida.

(Preselección Valencia 2006)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso existe comportamiento ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{9{,}20\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{(250\ \text{mmHg}) \cdot (14.911\ \text{mL})} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 88{,}2\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 y de C en la muestra analizada es:

$$n = \frac{740\ \text{mmHg} \cdot 11{,}4\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}454\ \text{mol CO}_2$$

$$\frac{0{,}454\ \text{mol CO}_2}{10{,}0\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{88{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{8{,}18\ \text{g H}_2\text{O}}{10{,}0\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{88{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{88{,}2\ \text{g X} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(8\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular es $C_4H_8O_2$ y simplificándola, se obtiene su fórmula empírica, $(C_2H_4O)_n$.

b) Los compuestos con esa fórmula molecular presentan una insaturación (doble enlace) ya que, el hidrocarburo saturado de cuatro carbonos tendría por fórmula molecular C_4H_{10}. Podría tratarse, entre otros, de un ácido carboxílico o bien de un éster, por lo que dos compuestos compatibles con esa fórmula podrían ser:

$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$	ácido butanoico
$CH_3–COO–CH_2–CH_3$	acetato de etilo

1.34. En una reciente actuación, el equipo de policía forense de la serie televisiva CSI-Miami, fue requerido para investigar y aclarar la muerte de una víctima presuntamente ahogada en alta mar durante un crucero vacacional. Entre las pruebas periciales realizadas al cadáver se le practicó un completo análisis de sangre que mostró la presencia de un compuesto A que normalmente suele estar ausente.
a) Mediante un análisis cualitativo, el CSI Dr. Wolfe detectó que el compuesto A contenía carbono e hidrógeno y dio pruebas negativas de halógenos, nitrógeno y azufre. Por razones de rapidez en la solución del caso no se llegó a realizar ensayo alguno para el oxígeno por lo que este elemento no debe ser descartado.
Por otra parte, en la determinación cuantitativa a partir de la combustión de 33,0 mg del compuesto se obtuvieron 63,0 mg de dióxido de carbono y 39,1 mg de agua. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?
b) La determinación de la masa molecular del compuesto A por Espectrometría de Masas, indicó que la fórmula molecular es la misma que la empírica. Escriba todas las estructuras posibles del compuesto A y nómbrelas, indicando el tipo de función orgánica que representan.
c) Escriba las estructuras de Lewis de las posibles estructuras del compuesto A y explique, mediante la teoría de orbitales híbridos, los enlaces que se establecen en las mismas.
d) En el transcurso de la investigación, el agente Horatio (responsable del equipo) fue informado de que la víctima no bebía alcohol y además era alérgica a los éteres. ¿Podría esto facilitar información acerca de cuál es la naturaleza química del compuesto A y en consecuencia proporcionar pistas acerca de la posible causa de la muerte de la víctima?

(Sevilla 2006) (Baleares 2019)

a) Para determinar la fórmula empírica se calcula el número de mmoles de átomos de cada uno de los elementos que forman el compuesto. Teniendo en cuenta que en la combustión del compuesto todo el C se transforma en CO_2 y el H en H_2O, los mmoles de átomos en la muestra son:

$$63{,}0\ \text{mg CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{44{,}0\ \text{mg CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol C}}{1\ \text{mmol CO}_2} = 1{,}43\ \text{mmol C}$$

$$39{,}1\ \text{mg H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} = 4{,}34\ \text{mmol H}$$

El posible oxígeno contenido en el compuesto se calcula por diferencia:

$$33{,}0\ \text{mg compuesto} - \left(1{,}43\ \text{mmol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol C}} + 4{,}34\ \text{mmol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}}\right) = 11{,}5\ \text{mg O}$$

$$11{,}5\ \text{mg O} \cdot \frac{1\ \text{mmol O}}{16{,}0\ \text{mg O}} = 0{,}719\ \text{mmol O}$$

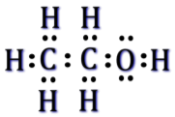
Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con los del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

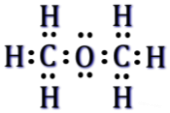
$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{1{,}43\ \text{mol C}}{0{,}719\ \text{mol O}} = \dfrac{2\ \text{mol C}}{1\ \text{mol O}} \\[2ex] \dfrac{4{,}34\ \text{mol H}}{0{,}719\ \text{mol O}} = \dfrac{6\ \text{mol H}}{1\ \text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } (C_2H_6O)_n$$

b-c) Al ser las fórmulas molecular y empírica idénticas quiere decir que $n = 1$.

Para la fórmula molecular C_2H_6O existen solo dos isómeros cuyas fórmulas, nombres, grupos funcionales y estructuras de Lewis son:

CH_3-CH_2OH	CH_3-O-CH_3
Etanol o alcohol etílico	Metoximetano o dimetiléter
Presenta el grupo funcional –O–H (hidroxi)	Presenta el grupo funcional –O– (oxi)





Como todos los enlaces que forman los átomos de C y O son sencillos quiere decir que ambos átomso presentan hibridación sp^3.

d) Si la víctima no bebía alcohol y era alérgica a los éteres se puede presumir que murió intoxicada a causa del compuesto A que era metoxietano o dimetiléter.

(Los apartados a y b de este problema aparecen en el problema propuesto en O.Q.N. Tarazona 2003).

1.35. Las proteínas se encargan de la formación y mantenimiento de la maquinaria estructural y catalítica de la célula viva. Si se consumen más proteínas de las necesarias, los aminoácidos en exceso experimentan la desaminación (pierden los grupos amino), los residuos libres de nitrógeno se utilizan para completar los depósitos de grasas e hidratos de carbono y el nitrógeno se elimina, a través de la orina, en forma de amoníaco, urea y ácido úrico. En estas operaciones el hígado desarrolla un papel fundamental.
La mayoría de los animales acuáticos, incluyendo muchos peces, pero no todos, excretan simplemente amoníaco, sin transformarlo. En los anfibios y en los mamíferos se forma preferentemente urea, y en los reptiles y aves, ácido úrico.
Suponiendo que en un ser vivo se produce la desaminación de 2,00 g diarios de ácido glutámico, $C_5H_9NO_4$, y que el 5,00 % del nitrógeno total se transforma en amoníaco, NH_3, el 60,0 % en urea, CH_4N_2O, y el 5,00 % en ácido úrico, $C_5H_4N_4O_3$, calcule la cantidad máxima diaria, expresada en mg, de estos tres componentes presentes en la orina.

(Valencia 2006)

La masa de nitrógeno contenida en los 2,00 g de ácido glutámico ($C_5H_9NO_4$) es:

$$2{,}00\ \text{g}\ C_5H_9NO_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_5H_9NO_4}{147{,}0\ \text{g}\ C_5H_9NO_4} \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{1\ \text{mol}\ C_5H_9NO_4} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol N}}{1\ \text{mol}} = 13{,}6\ \text{mmol N}$$

- Si el 5,00 % del nitrógeno total se convierte en amoníaco (NH_3):

$$13{,}6\ \text{mmol N} \cdot \frac{5{,}00\ \text{mmol N (transformado)}}{100\ \text{mmol N (total)}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ NH_3}{1\ \text{mmol N}} \cdot \frac{17{,}0\ \text{mg}\ NH_3}{1\ \text{mmol}\ NH_3} = 11{,}6\ \text{mg}\ NH_3$$

- Si el 60,0 % del nitrógeno total se convierte en urea (CH_4N_2O)

$$13{,}6\ \text{mmol N} \cdot \frac{60{,}0\ \text{mmol N (transformado)}}{100\ \text{mmol N (total)}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_4N_2O}{2\ \text{mmol N}} \cdot \frac{60{,}0\ \text{mg}\ CH_4N_2O}{1\ \text{mmol}\ CH_4N_2O} = 245\ \text{mg}\ CH_4N_2O$$

- Si el 5,00 % del nitrógeno total se convierte en ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$):

$$13{,}6\ \text{mmol N} \cdot \frac{5{,}00\ \text{mmol N (transf.)}}{100\ \text{mmol N (total)}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_5H_4N_4O_3}{4\ \text{mmol N}} \cdot \frac{168{,}0\ \text{mg}\ C_5H_4N_4O_3}{1\ \text{mmol}\ C_5H_4N_4O_3} = 29\ \text{mg}\ C_5H_4N_4O_3$$

1.36. De un compuesto químico gaseoso A, formado exclusivamente por C y H, se sabe que 0,9226 g de C están combinados con 0,0774 g de H y que su masa molar es 26,04 g mol^{-1}. Otro compuesto químico B, también formado exclusivamente por C y H, es una sustancia líquida cuya masa molar es 78,11 g mol^{-1}, y que contiene 2,3065 g de C combinados con 0,1935 g de H. Calcule las fórmulas empíricas y moleculares de los compuestos químicos A y B.

(Castilla y León 2007)

▪ Compuesto A. La relación entre las cantidades de ambos elementos permite obtener la fórmula empírica:

$$\frac{0{,}0774\ \text{g H}}{0{,}9226\ \text{g C}} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 1\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} \quad \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (\text{CH})_n$$

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$26{,}04\ \text{g A} = n\left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 1\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) \rightarrow n = 2 \rightarrow \text{Fórmula molecular: } \text{C}_2\text{H}_2$$

▪ Compuesto B. La relación entre las cantidades de ambos elementos permite obtener la fórmula empírica:

$$\frac{0{,}1935\ \text{g H}}{2{,}3065\ \text{g C}} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 1\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} \quad \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (\text{CH})_n$$

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$78{,}11\ \text{g B} = n\left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 1\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) \rightarrow n = 6 \rightarrow \text{Fórmula molecular: } \text{C}_6\text{H}_6$$

1.37. El volumen molar de la plata sólida es 10,3 cm^3 mol^{-1}. Sabiendo que solo un 74,0 % del volumen total de un trozo de plata metálica está ocupado por átomos de plata (suponiendo que el resto es espacio vacío que queda entre los átomos), calcule el radio de un átomo de plata.

(Canarias 2007)

A partir del volumen molar se puede obtener el volumen que ocupa un átomo de plata:

$$10{,}3\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{átomos}} = 1{,}71 \cdot 10^{-23}\frac{\text{cm}^3}{\text{átomo}}$$

Como los átomos de plata solo aprovechan el 74,0 % del espacio de la red cristalina, el volumen efectivo que ocupa un átomo de plata es:

$$1{,}71 \cdot 10^{-23}\frac{\text{cm}^3}{\text{átomo}} \cdot \frac{74{,}0\ \text{cm}^3\ \text{(efectivo)}}{100\ \text{cm}^3\ \text{(total)}} = 1{,}27 \cdot 10^{-23}\frac{\text{cm}^3}{\text{átomo}}$$

Si se considera que los átomos de plata son esféricos, el radio de los mismos, expresado en Å, es:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot (1{,}27 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3)}{4\pi}} = 1{,}45 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \cdot \frac{1\ \text{Å}}{10^{-8}\ \text{cm}} = 1{,}45\ \text{Å}$$

1.38. La combustión completa de 3,00 g de un alcohol produce 7,135 g de CO_2 y 3,65 g de H_2O. Se sabe que dicho alcohol posee un átomo de carbono asimétrico (carbono quiral) y que en estado gaseosouna muestra de 3,00 g del mismo ocupan 1,075 L a 25 °C y 700 mmHg. Determine su fórmula molecular y su fórmula estructural.

(Canarias 2007)

Suponiendo que en estado gaseoso el alcohol se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{3{,}00\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{(700\ \text{mmHg}) \cdot (1{,}075\ \text{L})} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 74{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el alcohol (ROH) se determina en forma de CO_2:

$$\frac{7{,}135\ \text{g}\ CO_2}{3{,}00\ \text{g ROH}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{74{,}0\ \text{g ROH}}{1\ \text{mol ROH}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol ROH}}$$

▪ El H contenido en el alcohol ROH se determina en forma de H_2O:

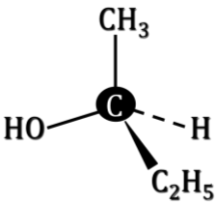
$$\frac{3{,}65\ \text{g}\ H_2O}{3{,}00\ \text{g ROH}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{74{,}0\ \text{g ROH}}{1\ \text{mol ROH}} = 10\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol ROH}}$$

▪ El O contenido en el alcohol ROH se determina por diferencia:

$$\frac{74{,}0\ \text{g X} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(10\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol ROH}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 1\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol ROH}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_4H_{10}O$.

A la vista de la fórmula molecular, se trata de un alcohol saturado de 4 carbonos, uno de los cuales es un carbono asimétrico, es decir, que tiene cuatro sustituyentes diferentes. Esa fórmula se corresponde con el 2-butanol, cuya fórmula estructural es:



1.39. Al quemar completamente 2,16 g de una cetona saturada se obtienen 2,7 L de CO_2 medidos en condiciones normales.
a) Calcule el peso molecular de la cetona.
b) Indique cuál es su fórmula desarrollada y nómbrela.
c) Justifique si tiene isómeros y en caso afirmativo, formúlelos y nómbrelos.

(Galicia 2007)

a) La fórmula empírica de una cetona saturada es $C_nH_{2n}O$. Al quemar un compuesto carbonílico se producen siempre CO_2 y H_2O, de acuerdo con la ecuación (parcialmente ajustada):

$$C_nH_{2n}O(l) + O_2(g) \rightarrow n\ CO_2(g) + n\ H_2O(l)$$

Por lo que, 1 mol de $C_nH_{2n}O$ produce n mol de CO_2.

Teniendo en cuenta que 1 mol de gas en condiciones normales ocupa 22,4 L, entonces el volumen de CO_2 producido será de 22,4 n L, por tanto, la masa molar de la cetona es:

$$C_nH_{2n}O \rightarrow 12{,}0\ n + 2{,}0\ n + 16{,}0 = (14{,}0\ n + 16{,}0)\ \text{g mol}^{-1}$$

Relacionando CO_2 con cetona:

$$2{,}7\ \text{L}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{22{,}4\ \text{L}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_nH_{2n}O}{n\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{(14{,}0\ n + 16{,}0)\ \text{g}\ C_nH_{2n}O}{1\ \text{mol}\ C_nH_{2n}O} = 2{,}16\ \text{g}\ C_nH_{2n}O \quad \rightarrow \quad n = 4$$

La masa molar de la cetona es $M = (14{,}0 \cdot 4) + 16{,}0 = 72{,}0\ \text{g mol}^{-1}$.

b) Se trata de una cetona a la que corresponde una fórmula molecular C_4H_8O, cuya fórmula semidesarrollada es $CH_3–CO–CH_2–CH_3$, y su nombre es butanona.

c) Considerando solo los isómeros de cadena abierta, además de la butanona existen 14, aldehídos (2), alcoholes insaturados no ramificados (6), alcoholes insaturados ramificados (2), éteres insaturados no ramificados (3) y éteres insaturados ramificados (1):

$CH_3–CH_2–CH_2–CHO$	butanal
$CH_3–CH(CH_3)–CH_3$	2-metilpropanal

$CHOH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	1-buten-1-ol
$CH_2OH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	2-buten-1-ol
$CH_2OH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	3-buten-1-ol
$CH_2{=}COH{-}CH_2{-}CH_3$	1-buten-2-ol
$CH_3{-}COH{=}CH{-}CH_3$	2-buten-2-ol
$CH_3{-}CHOH{-}CH{=}CH_2$	3-buten-2-ol
$CHOH{=}C(CH_3){-}CH_3$	metil-1-propen-1-ol
$CH_2OH{-}C(CH_3){=}CH_2$	metil-2-propen-1-ol
$CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2$	etoxieteno
$CH_3{-}O{-}CH{=}CH{-}CH_3$	metoxi-1-propeno
$CH_3{-}O{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	metoxi-2-propeno
$CH_3{-}O{-}C(CH_3){=}CH_2$	metoxi-metileteno

1.40. En un tiempo, los bifenilos policlorados (PCB) fueron ampliamente usados en la industria química, pero se encontró que representaban un riesgo para la salud y el medio ambiente. Los PCB contienen solamente carbono, hidrógeno y cloro. El Aroclor-1254 es un PCB con masa molar de 360,88 g mol^{-1}. La combustión de 1,5200 g de Aroclor-1260 produce 2,2240 g de CO_2(g), mientras que la combustión de 2,5300 g produce 0,2530 g de H_2O.
a) Calcule cuántos átomos de cloro contiene una molécula de Aroclor-1254.
b) Escriba la fórmula empírica del compuesto.
c) Calcule el porcentaje en peso de cloro que contiene el compuesto.
d) Dibuje la estructura molecular del compuesto.

(Preselección Valencia 2007)

a-b) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del Aroclor y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

- El C contenido en el Aroclor se determina en forma de CO_2.

$$\frac{2{,}2240\ \text{g CO}_2}{1{,}5200\ \text{g Aroclor}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{360{,}88\ \text{g Aroclor}}{1\ \text{mol Aroclor}} = 12\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol Aroclor}}$$

- El H contenido en el Aroclor se determina en forma de H_2O.

$$\frac{0{,}2530\ \text{g H}_2\text{O}}{2{,}5300\ \text{g Aroclor}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{360{,}88\ \text{g Aroclor}}{1\ \text{mol Aroclor}} = 4\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol Aroclor}}$$

- El Cl contenido en el Aroclor se determina por diferencia.

$$\frac{360{,}88\ \text{g Aroclor} - \left(12\ \text{mol C} \cdot \frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(4\ \text{mol H} \cdot \frac{1\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol Aroclor}}\ \text{g Cl} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{35{,}5\ \text{g Cl}} = 6\,\frac{\text{mol Cl}}{\text{mol Aroclor}}$$

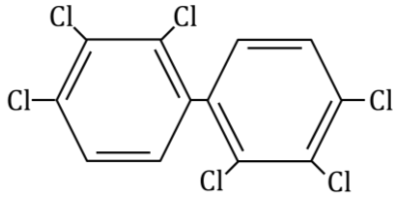
La fórmula molecular es $C_{12}H_4Cl_6$, por lo que cada molécula de Aroclor-1254 contiene 6 átomos de Cl.

Simplificando la fórmula molecular se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_6H_2O_3)_n$.

c) El porcentaje de cloro en el Aroclor-1254 es:

$$\frac{6\ \text{mol Cl}}{1\ \text{mol Aroclor}} \cdot \frac{35{,}5\ \text{g Cl}}{1\ \text{mol Cl}} \cdot \frac{1\ \text{mol Aroclor}}{360{,}88\ \text{g Aroclor}} \cdot 100 = 59{,}0\ \%\ \text{Cl}$$

d) Teniendo en cuenta que se trata de un bifenilo policlorado, la estructura molecular del compuesto es:



a la que corresponde el nombre

2,2',3,3',4,4'-hexacloro-1,1'-bifenilo (PCB)

1.41. Las propiedades físicas y químicas de las sustancias dependen de la estructura de estas y de los enlaces que se pueden establecer entre los átomos y las moléculas. En química orgánica es frecuente encontrar compuestos distintos que tienen la misma fórmula molecular. Estos compuestos se denominan isómeros y se clasifican dependiendo de la relación que se establezca entre ellos.
En la combustión de 2,50 g de un compuesto orgánico A (responsable del aroma de lso quesos suizos) formado por C, H y O, se han obtenido 5,00 g de CO_2 y 2,00 g de H_2O, siendo la masa molar del compuesto 88,0 g mol^{-1}.
a) Deduzca las fórmulas empírica y molecular de dicho compuesto.
b) Establecida la fórmula molecular, escriba y nombre los compuestos isómeros (incluidos los cíclicos) que respondan a dicha fórmula y que ejemplifiquen los distintos tipos de isomería.
c) Con técnicas espectroscópicas, se estudia este compuesto y se establece que responde a un ácido carboxílico de cadena lineal (R–COOH) muy soluble en agua. ¿Qué fórmula de las posibles concuerda con este hecho? Describa los enlaces del grupo funcional de esta molécula en términos de hibridación tanto del átomo de carbono como del oxígeno y explique la formación de enlaces intermoleculares en este compuesto.
d) Cuando se trata el compuesto A con amoniaco se forma un producto B de fórmula $C_4H_{11}O_2N$ que calentado pierde una molécula de agua para dar un compuesto C que responde a una amida. Determine las estructuras de B y C y nombre estos compuestos.

(Sevilla 2007)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del compuesto A y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

- El C contenido en el compuesto A se determina en forma de CO_2.

$$\frac{5{,}00\ \text{g CO}_2}{2{,}50\ \text{g A}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{88{,}0\ \text{g A}}{1\ \text{mol A}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol A}}$$

- El H contenido en el compuesto A se determina en forma de H_2O.

$$\frac{2{,}00\ \text{g H}_2\text{O}}{2{,}50\ \text{g A}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{88{,}0\ \text{g A}}{1\ \text{mol A}} = 8\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol A}}$$

- El O contenido en el compuesto A se determina por diferencia.

$$\frac{88{,}0\ \text{g A} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(8\ \text{mol H} \cdot \frac{1\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol A}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol A}}$$

La fórmula molecular es $C_4H_8O_2$, y simplificando esta se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_2H_4O)_n$.

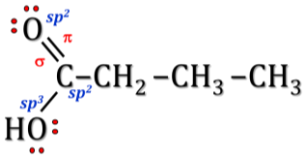
b) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C_4H_{10}, se deduce que el compuesto debe presentar una insaturación, por tanto, si contiene dos átomos de oxígeno los compuestos más corrientes posibles, deben ser ácidos carboxílicos y ésteres:

$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$	ácido butanoico
$CH_3–CH(CH_3)–COOH$	ácido metilpropanoico
$CH_3–CH_2–COO–CH_3$	propanoato de metilo

$CH_3–COO–CH_2–CH_3$	acetato de etilo
$H–COO–CH_2–CH_2–CH_3$	metanoato de propilo
$H–COO–C(CH_3)_2$	metanoato de isopropilo

c) Si el compuesto A debe ser un ácido carboxílico muy soluble en agua, de los dos ácidos posibles, debe tratarse del ácido butanoico, ya que la solubilidad es menor en las sustancias ramificadas.

La imagen muestra la estructura de esta sustancia en la que se observa que el grupo carboxilo está formado por un grupo carbonilo en el que los átomos de carbono y de oxígeno presentan hibridación sp^2 y ambos se encuentran unidos por un doble enlace formado por un enlace σ y otro π.



El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo tiene hibridación sp^3 ya que su enlace con el carbono es sencillo.

La elevada solubilidad en agua de este compuesto se explica por formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo carboxilo y las moléculas de agua.

d) En la reacción entre el ácido butanoico y el amoniaco se forma el compuesto B que es una sal, butanoato de amonio, $CH_3–CH_2–CH_2–COONH_4$.

Por deshidrtación del compuesto B se obtiene el compuesto C que es una amida, butanamida, cuya fórmula es, $CH_3–CH_2–CH_2–CONH_2$.

1.42. Un compuesto orgánico está constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno. Si se queman totalmente 2,9 g de dicho compuesto se obtienen 6,6 g de CO_2 y 2,7 g de H_2O.
a) Determine la fórmula empírica y molecular del compuesto sabiendo que los 2,9 g ocupan un volumen de 1,2 L a 1 atm y 25 °C.
b) Indique y nombre cuatro posibles fórmulas estructurales que correspondan al compuesto desconocido.
c) Sabiendo que la oxidación del compuesto desconocido da un ácido carboxílico y por reducción da un determinado alcohol, determine cuál es dicho compuesto.

(Canarias 2008)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso existe comportamiento ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{2{,}9\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 1{,}2\ \text{L}} = 59\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{6{,}6\ \text{g CO}_2}{2{,}9\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{59\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 3\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{2{,}7\ \text{g H}_2\text{O}}{2{,}9\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{59\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

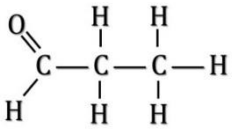
▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{59\ \text{g X} - \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 1\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

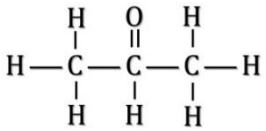
La fórmula molecular o verdadera es C_3H_6O. Como no se puede simplificar, la fórmula empírica es la misma.

b) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos saturados, C_nH_{2n+2}, la fórmula general de los alcoholes saturados será $C_nH_{2n+2}O$, ya que un átomo de H se sustituye por un grupo OH. Para $n = 3$, la

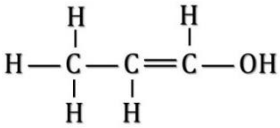
fórmula debería ser C_3H_8O, como se observa una diferencia de dos átomos de H entre la fórmula molecular obtenida y la del alcohol saturado, quiere decir que existe un doble enlace en la estructura, luego compuestos posibles podrían ser, entre otros, un aldehído o una cetona, o un alcohol o un éter insaturados. Las fórmulas estructurales de cuatro compuestos compatibles con esa fórmula son:



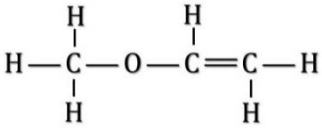
Propanal o propionaldehído



Acetona o propanona



1-Propen-1-ol



Metoxieteno

c) Como por reducción del compuesto X se obtiene un alcohol, el compuesto X debe ser un aldehído o una cetona; pero si al oxidarlo se obtiene un ácido carboxílico debe tratarse de un aldehído, ya que la función oxigenada debe encontrase en un átomo de carbono primario.

- Compuesto X → Propanal
- Alcohol procedente de la reducción de X → 1-Propanol
- Ácido procedente de la oxidación de X → Propanoico

1.43. En un laboratorio se extrae un aceite de las hojas de menta, partir del cual se ha aislado un alcohol secundario saturado conocido como mentol que se emplea en medicina y en algunos cigarrillos porque posee un efecto refrescante sobre las mucosas. Una muestra de 100,5 mg se quema totalmente produciendo 282,9 mg de CO_2(g) y 115,9 mg de H_2O(g)
a) Determine la fórmula empírica del mentol. Mediante la medida del descenso crioscópico del mentol en alcanfor, se ha podido averiguar que la masa molar del mentol es 156 g mol^{-1}, ¿cuál es la fórmula molecular del mentol?
b) Ajuste la reacción de combustión del mentol y calcule la cantidad (en moles) de O_2(g) necesaria para quemar esos 100,5 mg de mentol.
c) Calcule el volumen de aire, a 25 °C y 1 atm, necesario para quemar los 100,5 mg de mentol teniendo en cuenta que el aire contiene un 21 % en volumen de dioxígeno.

(Murcia 2008) (Preselección Valencia 2016)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

- El C contenido en el mentol (ME) se determina en forma de CO_2:

$$\frac{282{,}9\ \text{mg CO}_2}{100{,}5\ \text{mg ME}} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{44{,}0\ \text{mg CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol C}}{1\ \text{mmol CO}_2} \cdot \frac{156\ \text{mg ME}}{1\ \text{mmol ME}} = 10\ \frac{\text{mmol C}}{\text{mmol ME}}$$

- El H contenido en el mentol se determina en forma de H_2O:

$$\frac{115{,}9\ \text{mg H}_2\text{O}}{100{,}5\ \text{mg ME}} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} \cdot \frac{156\ \text{mg ME}}{1\ \text{mmol ME}} = 20\ \frac{\text{mmol H}}{\text{mmol ME}}$$

- El O contenido en el mentol se determina por diferencia:

$$\frac{156\ \text{mg ME} - \left(10\ \text{mmol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol C}}\right) - \left(20\ \text{mmol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}}\right)}{1\ \text{mmol ME}}\ \text{mg O} \cdot \frac{1\ \text{mmol O}}{16{,}0\ \text{mg O}} = 1\ \frac{\text{mmol O}}{\text{mmol ME}}$$

La fórmula molecular o verdadera del mentol es $C_{10}H_{20}O$.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del mentol es:

$$2\ C_{10}H_{20}O(g) + 29\ O_2(g) \rightarrow 20\ CO_2(g) + 20\ H_2O(l)$$

Relacionando $C_{10}H_{20}O$ con O_2:

$$100{,}5\ \text{mg}\ C_{10}H_{20}O \cdot \frac{1\ \text{g}\ C_{10}H_{20}O}{10^3\ \text{mg}\ C_{10}H_{20}O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{10}H_{20}O}{156\ \text{g}\ C_{10}H_{20}O} \cdot \frac{29\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_{10}H_{20}O} = 9{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ O_2$$

c) Considerando comportamiento ideal, el volumen de O_2 que se consume es:

$$V = \frac{(9{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ O_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 0{,}228\ \text{L}\ O_2$$

Relacionando O con aire:

$$0{,}228\ \text{L}\ O_2 \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21\ \text{L}\ O_2} = 1{,}1\ \text{L aire}$$

(En el problema propuesto en Murcia 2008 solo se pregunta el apartado a).

1.44. El laboratorio de control de calidad de cierta industria química efectúa análisis de materias primas que se utilizan en la fabricación de sus productos. Al analizar cierto compuesto orgánico que solo contiene C y H, se determinó que en la combustión de una muestra de 0,6543 g se producen 2,130 g de dióxido de carbono y 0,6538 g de agua. Además se sabe que 0,540 g de dicho compuesto ocupan un volumen de 299,9 mL medidos a la presión de 640 mmHg y 35 °C. Determine las fórmulas empírica y molecular de este compuesto.

(Preselección Valencia 2008)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Considerando que este se comporta de forma ideal se puede calcular la masa molar del mismo:

$$M = \frac{0{,}540\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (35 + 273{,}15)\ \text{K}}{(640\ \text{mmHg}) \cdot (299{,}9\ \text{mL})} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 54{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

- El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{2{,}130\ \text{g}\ CO_2}{0{,}6543\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{54{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O.

$$\frac{0{,}6538\ \text{g}\ H_2O}{0{,}6543\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{54{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular es C_4H_6. Simplificándola, se obtiene que la fórmula empírica es $(C_2H_3)_n$.

1.45. La combustión de 0,216 g de un compuesto formado por C, H y O produce 0,412 g de CO_2 y 0,253 g de H_2O.
a) Obtenga la fórmula empírica de este compuesto.
b) Escriba la fórmula estructural, y su correspondiente nombre químico, de dos posibles isómeros del compuesto.
c) Indique, en cada uno de los isómeros, la hibridación de los orbitales de los átomos de C y O.
d) Escriba la ecuación de combustión del compuesto.

(Galicia 2008)

a) El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2:

$$0{,}412\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 9{,}36 \cdot 10^{-3}\ \text{mol C}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$0{,}253\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 2{,}81 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}$$

▪ El O contenido en el compuesto se determina por diferencia:

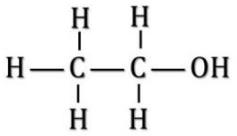
$$0{,}216\ \text{g X} - \left(9{,}36 \cdot 10^{-3}\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(2{,}81 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) = 0{,}0756\ \text{g O}$$

$$0{,}0756\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4{,}72 \cdot 10^{-3}\ \text{mol O}$$

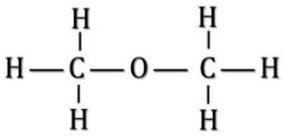
Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{9{,}36 \cdot 10^{-3}\ \text{mol C}}{4{,}72 \cdot 10^{-3}\ \text{mol O}} = 2\,\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol O}} \\[2ex] \dfrac{2{,}81 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}}{4{,}72 \cdot 10^{-3}\ \text{mol O}} = 6\,\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } C_2H_6O$$

b) Las fórmulas estructurales de dos posibles isómeros son:

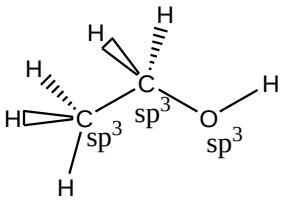


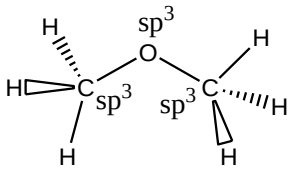
Alcohol etílico o etanol



Dimetiléter o metoximetano

c) En los dos isómeros los átomos de C y O participan en enlaces sencillos, por lo tanto, el tipo de hibridación que permite explicar las propiedades de ambos compuestos tendrá que ser: hibridación sp^3, en todos los casos.





d) La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del compuesto es:

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

1.46. Una arcilla típica de Moró utilizada en la fabricación de baldosas de pasta roja tiene la siguiente composición:

Sustancia	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Otras
% en masa	68,2	19,2	7,7	4,9

Calcule el porcentaje en masa de Si, Al y Fe que contiene la arcilla.

(Valencia 2008)

Tomando como base de cálculo 100 g de arcilla, los porcentajes de cada uno de los elementos seleccionados son:

$$\frac{68{,}2\ \text{g}\ SiO_2}{100\ \text{g arcilla}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ SiO_2}{60{,}0\ \text{g}\ SiO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Si}}{1\ \text{mol}\ SiO_2} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g Si}}{1\ \text{mol Si}} \cdot 100 = 31{,}8\ \%\ \text{Si}$$

$$\frac{19{,}2\ \text{g}\ Al_2O_3}{100\ \text{g arcilla}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Al_2O_3}{102{,}0\ \text{g}\ Al_2O_3} \cdot \frac{2\ \text{mol Al}}{1\ \text{mol}\ Al_2O_3} \cdot \frac{27{,}0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}} \cdot 100 = 10{,}2\ \%\ \text{Al}$$

$$\frac{7{,}7\ \text{g}\ Fe_2O_3}{100\ \text{g arcilla}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Fe_2O_3}{159{,}8\ \text{g}\ Fe_2O_3} \cdot \frac{2\ \text{mol Fe}}{1\ \text{mol}\ Fe_2O_3} \cdot \frac{55{,}9\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} \cdot 100 = 5{,}4\ \%\ \text{Fe}$$

1.47. a) En la combustión completa de 2,50 g de un compuesto orgánico formado por C, H y O se han obtenido 1,613 L de CO_2 medidos en c.n. y 0,864 g de H_2O. Si la masa molar del compuesto es 104 g mol^{-1}, determine sus fórmulas empírica y molecular.
b) Escriba las fórmulas semidesarrolladas de todos los isómeros posibles que se correspondan con la fórmula molecular del compuesto.
c) Una disolución acuosa de este compuesto orgánico presenta carácter ácido, lo que indica que dicho compuesto es un ácido orgánico. Para investigar la fórmula desarrollada de este compuesto se prepara una disolución acuosa disolviendo 4,68 g del mismo hasta un volumen total de 500 mL. Un volumen de 50 mL de la misma necesitan 45 mL de una disolución acuosa de KOH 0,20 M para su neutralización total. Determine la fórmula desarrollada del compuesto a partir del procedimiento siguiente:
i) ¿Cuál es la molaridad de la disolución preparada? ¿Cuántos moles de dicho compuesto contendrán 50 mL de esta disolución?
ii) ¿Cuántos moles de KOH se han consumido en la reacción de neutralización?
iii) Escriba y ajuste la reacción de neutralización entre el ácido y la base.
iv) A partir de los resultados anteriores determine el número de hidrógenos de carácter ácido de dicho compuesto y en consecuencia establezca la fórmula desarrollada del mismo.

(Sevilla 2008)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal:

$$\frac{1{,}613\ \text{L CO}_2}{2{,}50\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{22{,}4\ \text{L CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{104\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 3\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O.

$$\frac{0{,}864\ \text{g H}_2\text{O}}{2{,}50\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{104\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia.

$$\frac{104\ \text{g X} - \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(4\ \text{mol H} \cdot \frac{1\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular es $C_3H_4O_4$, y como no puede simplificarse se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es la misma.

b) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C_3H_8, se deduce que el compuesto debe presentar dos insaturaciones, por tanto, si contiene cuatro átomos de oxígeno los compuestos más corrientes posibles, deben ser ácidos dicarboxílicos, ésteres ácidos y ácidos carboxílicos cetohidroxilados:

COOH–CH_2–COOH	ácido propanodioico o malónico
CH_2OH–CO–COOH	ácido 3-hidroxi-2-oxo-propanoico
CHO–CHOH–COOH	ácido 2-hidroxi-3-oxo-propanoico
COOH–COO–CH_3	hidrogenooxalato de metilo

c) La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{4{,}68\ \text{g X}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol X}}{104\ \text{g X}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}090\ \text{M}$$

La cantidad de ácido contenida en 50 mL de la disolución ácida es:

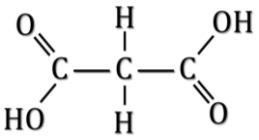
$$50\ \text{mL disolución} \cdot \frac{0{,}090\ \text{mmol X}}{1\ \text{mL disolución}} = 4{,}5\ \text{mmol X}$$

La cantidad de KOH contenida en los 45 mL de la disolución básica utilizada en la neutralización es:

$$45 \text{ mL KOH } 0{,}20 \text{ M} \cdot \frac{0{,}20 \text{ mmol KOH}}{1 \text{ mL KOH } 0{,}20 \text{ M}} = 9{,}0 \text{ mmol KOH}$$

Como la relación molar ácido/base es 1/2 quiere decir la sustancia desconocida X es un ácido dicarboxílico, H_2X, que posee 2 hidrógenos ácidos y la ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$H_2X(aq) + 2\ KOH(aq) \rightarrow K_2X(aq) + 2\ H_2O(l)$$



A la vista de los resultados obtenidos en el análisis, de los posibles isómeros encontrados, el compuesto desconocido X es un ácido dicarboxílico, ácido propanodioico o malónico, cuya fórmula desarrollada es la que muestra la imagen.

1.48. Una mezcla de NaBr y Na_2SO_4 contiene un 29,96 % de Na en masa. Calcule:
a) El porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.
b) El porcentaje en masa de sodio de cada compuesto.

(Córdoba 2009)

a) Llamando x e y, respectivamente, a las masas de NaBr y Na_2SO_4 contenidas en 100 g mezcla, para determinar la composición de la misma se plantean las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ g NaBr} + y \text{ g } Na_2SO_4 = 100 \text{ g mezcla}$$

$$x \text{ g NaBr} \cdot \frac{1 \text{ mol NaBr}}{102{,}9 \text{ g NaBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol NaBr}} + y \text{ g } Na_2SO_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{132 \text{ g } Na_2SO_4} \cdot \frac{2 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol } Na_2SO_4} =$$

$$= 29{,}96 \text{ g Na} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}}{23{,}0 \text{ g Na}}$$

Como se parte de 100 g de mezcla el resultado obtenido proporciona la composición de la misma expresada como porcentaje en masa:

$$x = 39{,}1 \text{ \% NaBr} \qquad y = 60{,}9 \text{ \% } Na_2SO_4$$

b) El porcentaje de Na cada compuesto es:

$$\frac{1 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol AgBr}} \cdot \frac{23{,}0 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaBr}}{102{,}9 \text{ g NaBr}} \cdot 100 = 22{,}4 \text{ \% Na}$$

$$\frac{2 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol } Na_2SO_4} \cdot \frac{23{,}0 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{132{,}0 \text{ mol } Na_2SO_4} \cdot 100 = 34{,}8 \text{ \% Na}$$

1.49. Si se emplean cubiertos de plata, no se deben comer con ellos huevos revueltos o pasados por agua, porque lo normal es que se ennegrezcan al formarse sulfuro de plata por reacción de aquella con el azufre de los aminoácidos característicos de las proteínas del huevo. Al limpiarlos, se va el sulfuro de plata, y con ello, aunque no lo crea, varios millones de átomos de plata. Si un tenedor de 80 g de peso, con un porcentaje de plata del 85 %, después de una buena dieta a base huevos, ha combinado el 0,50 % de su plata en forma de sulfuro. Calcule:
a) El número aproximado de átomos de plata que se perderán en la limpieza del tenedor.
b) Si la plata en orfebrería tiene un precio aproximado de 10 € por gramo, ¿qué coste, sin considerar los detergentes empleados, supondrá esa limpieza?

(Murcia 2009)

a) La masa de plata que se pierde en la limpieza del tenedor es:

$$80 \text{ g tenedor} \cdot \frac{85 \text{ g Ag}}{100 \text{ g tenedor}} \cdot \frac{0{,}50 \text{ g Ag (combinada)}}{100 \text{ g Ag (total)}} = 0{,}34 \text{ g Ag}$$

El número de átomos de plata es:

$$0{,}34\ \text{g Ag} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}}{107{,}9\ \text{g Ag}} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{átomos Ag}}{1\ \text{mol Ag}} = 1{,}9 \cdot 10^{21}\ \text{átomos Ag}$$

b) El coste en plata del lavado del tenedor es:

$$0{,}34\ \text{g Ag} \cdot \frac{10\ €}{1\ \text{g Ag}} = 3{,}4\ €$$

1.50. Las masas atómicas relativas y la composición isotópica del magnesio y antimonio son:

^{24}Mg = 23,9850 (78,60 %) ^{25}Mg = 24,9858 (10,11 %) ^{26}Mg = 25,9826 (11,29 %)

^{121}Sb = 120,9038 (57,25 %) ^{123}Sb = 122,9042 (42,75 %)

Con estos datos calcule la masa molecular del Mg_3Sb_2.

(Valencia 2009) (Valencia 2011)

Las masas atómicas medias de los elementos Mg y Sb son, respectivamente:

$$\frac{\left(78{,}60\ \text{at}\ ^{24}\text{Mg} \cdot \frac{23{,}9850\ \text{u}}{\text{at}\ ^{24}\text{Mg}}\right) + \left(10{,}11\ \text{at}\ ^{25}\text{Mg} \cdot \frac{24{,}9858\ \text{u}}{\text{at}\ ^{25}\text{Mg}}\right) + \left(11{,}29\ \text{at}\ ^{26}\text{Mg} \cdot \frac{25{,}9826\ \text{u}}{\text{at}\ ^{26}\text{Mg}}\right)}{100\ \text{átomos Mg}} = 24{,}31\ \text{u}$$

$$\frac{\left(57{,}25\ \text{átomos}\ ^{121}\text{Sb} \cdot \frac{120{,}9038\ \text{u}}{\text{átomo}\ ^{121}\text{Sb}}\right) + \left(42{,}75\ \text{átomos}\ ^{123}\text{Sb} \cdot \frac{122{,}9042\ \text{u}}{\text{átomo}\ ^{123}\text{Sb}}\right)}{100\ \text{átomos Sb}} = 121{,}76\ \text{u}$$

La masa molecular del Mg_3Sb_2 es:

$$\left(3\ \text{átomos Mg} \cdot \frac{24{,}31\ \text{u}}{\text{átomo Mg}}\right) + \left(2\ \text{átomos Sb} \cdot \frac{121{,}76\ \text{u}}{\text{átomo Sb}}\right) = 316{,}45\ \text{u}$$

1.51. Cierto compuesto orgánico presenta la siguiente composición centesimal (en masa): 62,1 % de C; 10,3 % de H y 27,6 % de O. Además, a 100 °C y 1 atm el compuesto se encuentra en fase gaseosa y tiene una densidad de 1,9 g L^{-1}. Determine su fórmula molecular.

(Preselección Valencia 2009)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{(1{,}9\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 58\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular de la sustancia X se relacionan las cantidades de cada elemento con la masa molar del compuesto:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{62{,}1\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{58\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 3\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{10{,}3\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \frac{58\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \frac{27{,}6\ \text{g O}}{100\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \frac{58\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 1\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_3H_6O$$

1.52. Se tomó una muestra de 0,2394 g·de un nuevo fármaco contra la malaria y se sometió a una serie de reacciones en la que todo el nitrógeno del compuesto se transformó en nitrógeno gas. Recogido este gas ocupó un volumen de 19 mL a 24 °C y 723 mmHg.
Cuando se quema una muestra de 6,478 g de este mismo fármaco se obtienen 17,57 g de CO_2 y 4,319 g de H_2O. Se sabe que el compuesto formado por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, y que la masa molar es de 324 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

(Murcia 2010)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar.

- El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{17{,}57\ \text{g CO}_2}{6{,}478\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 20\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{4{,}319\ \text{g H}_2\text{O}}{6{,}478\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 24\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- Considerando comportamiento ideal para el N_2:

$$n = \frac{(723\ \text{mmHg}) \cdot (19\ \text{mL})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (24 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 7{,}4{\cdot}10^{-4}\ \text{mol N}_2$$

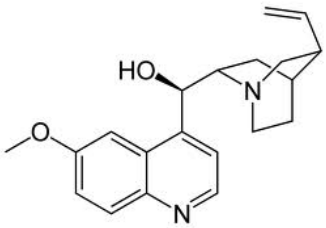
$$\frac{7{,}4{\cdot}10^{-4}\ \text{mol N}_2}{0{,}2394\ \text{g X}} \cdot \frac{2\ \text{mol N}}{1\ \text{mol N}_2} \cdot \frac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\,\frac{\text{mol N}}{\text{mol X}}$$

- El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{324\ \text{g X} - \left(20\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(24\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) - \left(2\ \text{mol N} \cdot \frac{14{,}0\ \text{g N}}{1\ \text{mol N}}\right)}{1\ \text{mol X}} = 32{,}0\,\frac{\text{g O}}{\text{mol X}}$$

$$\frac{32{,}0\ \text{g O}}{\text{mol X}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_{20}H_{24}N_2O_2$, y se trata de la quinina cuya fórmula estructural es:



1.53. Se sabe que los elementos presentes en la vitamina C son carbono, hidrógeno y oxígeno. En una experiencia analítica se realizó la combustión de 2,0 g de vitamina C, en presencia de la cantidad necesaria de oxígeno, y se obtuvieron 3,0 g de CO_2 y 0,816 g de H_2O.
a) Determine la fórmula empírica de la vitamina C.
b) Aunque no se dispone del dato de la masa molar de la vitamina C, se sabe que su valor está comprendido entre 150 y 200 g mol^{-1}. Determine su fórmula molecular.

(Preselección Valencia 2010)

a) El C contenido en la vitamina C se determina en forma de CO_2:

$$3{,}0\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} = 6{,}8{\cdot}10^{-2}\ \text{mol C}$$

El H contenido en la vitamina C se determina en forma de H_2O:

$$0{,}816\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 9{,}07 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}$$

El O contenido en el compuesto se determina por diferencia:

$$2{,}0\ \text{g vit C} - \left(6{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(9{,}07 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) = 1{,}1\ \text{g O}$$

$$1{,}1\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 6{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol O}$$

Relacionando todas las cantidades con la menor se obtiene la fórmula empírica:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{6{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}}{6{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol O}} = 1\,\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol O}} \rightarrow \dfrac{3\ \text{mol C}}{3\ \text{mol O}} \\ \dfrac{9{,}07 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}}{6{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol O}} = 1{,}33\,\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \rightarrow \dfrac{4\ \text{mol H}}{3\ \text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } C_3H_4O_3$$

b) La masa molar del compuesto más sencillo es:

$$M = \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) + \left(4\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) + \left(3\ \text{mol O} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}}\right) = 88{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

Como la masa molar de la vitamina C debe estar comprendida entre 150 y 200, esta debe ser, 176 g·mol^{-1}, el doble del valor calculado. Por tanto, la fórmula molecular es $C_6H_8O_6$.

1.54. La sal de Epsom es un sulfato de magnesio con una determinada cantidad de agua de cristalización, $MgSO_4 \cdot xH_2O$. Cuando se deshidratan completamente 30,0 g de sal de Epsom, a temperatura adecuada, la pérdida de masa observada es de 15,347 g. Determine el valor de x.

(Valencia 2010)

La relación molar entre H_2O y $MgSO_4$ es:

$$\frac{15{,}347\ \text{g H}_2\text{O}}{(30{,}0 - 15{,}347)\ \text{g MgSO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{120{,}3\ \text{MgSO}_4}{1\ \text{mol MgSO}_4} = 7\,\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol MgSO}_4} \quad \rightarrow \quad x = 7$$

1.55. A veces, el método gravimétrico permite descubrir nuevos compuestos. Por ejemplo, la gravimetría del ácido bórico permite revelar la existencia de un compuesto X. Al calentar el ácido bórico, se descompone en dos etapas acompañadas de disminución de masa del sólido. En la primera se produce el compuesto X y, por encima de 110 °C, el compuesto X se descompone a su vez:

$H_3BO_3(s) \rightarrow X(s) + H_2O(g)$

$X(s) \rightarrow B_2O_3(s) + H_2O(g)$ (las ecuaciones no están ajustadas)

Resultados de los experimentos:

T **/ °C**	**40**	**110**	**250**
m **/ g**	**6,2**	**4,4**	**3,5**

Calcule la fórmula empírica del compuesto X.

(Valencia 2010)

Las masas de cada elemento contenidas en la muestra inicial de 6,2 g de H_3BO_3 son:

$$6{,}2\ \text{g H}_3\text{BO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_3\text{BO}_3}{61{,}8\ \text{g H}_3\text{BO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol B}}{1\ \text{mol H}_3\text{BO}_3} \cdot \frac{10{,}8\ \text{g B}}{1\ \text{mol B}} = 1{,}1\ \text{g B}$$

$$6{,}2\ \text{g H}_3\text{BO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_3\text{BO}_3}{61{,}8\ \text{g H}_3\text{BO}_3} \cdot \frac{3\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_3\text{BO}_3} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} = 0{,}30\ \text{g H}$$

$$6{,}2\ \text{g H}_3\text{BO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_3\text{BO}_3}{61{,}8\ \text{g H}_3\text{BO}_3} \cdot \frac{3\ \text{mol O}}{1\ \text{mol H}_3\text{BO}_3} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}} = 4{,}8\ \text{g O}$$

La masa de H_2O que se pierde en la primera reacción es:

$$6{,}2\ \text{g}\ H_3BO_3 - 4{,}4\ \text{g X} = 1{,}8\ \text{g}\ H_2O$$

Las masas de hidrógeno y oxígeno contenidas en los 1,8 g de H_2O eliminada son:

$$1{,}8\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} = 0{,}20\ \text{g H}$$

$$1{,}8\ \text{g}\ H_2O - 0{,}20\ \text{g H} = 1{,}6\ \text{g O}$$

De acuerdo con la ley de conservación de la masa, la sustancia X está constituida por las siguientes cantidades:

$$0{,}30\ \text{g H (inicial)} - 0{,}20\ \text{g H (eliminado)} = 0{,}10\ \text{g H (en X)}$$

$$4{,}8\ \text{g O (inicial)} - 1{,}6\ \text{g O (eliminado)} = 3{,}2\ \text{g H (en X)}$$

$$1{,}1\ \text{g B (inicial)} - 0{,}0\ \text{g B (eliminado)} = 1{,}1\ \text{g B (en X)}$$

Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla de X:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}1\ \text{g B} \cdot \dfrac{1\ \text{mol B}}{10{,}8\ \text{g B}} = 0{,}10\ \text{mol B} \\[2ex] 0{,}10\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 0{,}10\ \text{mol H} \\[2ex] 3{,}2\ \text{g O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 0{,}20\ \text{mol O} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{0{,}20\ \text{mol O}}{0{,}10\ \text{mol B}} = \dfrac{2\ \text{mol O}}{1\ \text{mol B}} \\[2ex] \dfrac{0{,}10\ \text{mol H}}{0{,}10\ \text{mol B}} = \dfrac{1\ \text{mol H}}{1\ \text{mol B}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{Fórmula empírica: } HBO_2$$

1.56. La reacción entre 50 g de aluminio en polvo y en exceso de bromo líquido produce 494 g de un compuesto. Deduzca:
a) El tipo de reacción y la masa de bromo en este compuesto.
b) La fórmula molecular del compuesto si su masa molar es de 534 g mol^{-1}.

(Baleares 2010)

a) La reacción entre Al(s) y Br_2(l) debe ser de oxidación-reducción. En la misma:

- Al se debe de oxidar a Al^{3+}
- Br se debe reducir a Br^-.

De acuerdo con la ley de conservación de la masa de Lavoisier, la masa de Br contenida en el compuesto es:

$$494\ \text{g compuesto} - 50\ \text{g Al} = 444\ \text{g Br}$$

b) Para obtener la fórmula molecular del compuesto X:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{50\ \text{g Al}}{494\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Al}}{27{,}0\ \text{g Al}} \cdot \dfrac{534\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol Al}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{444\ \text{g Br}}{494\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Br}}{79{,}9\ \text{g Br}} \cdot \dfrac{534\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\dfrac{\text{mol Br}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{fórmula molecular: } Al_2Br_6$$

1.57. En la combustión de 0,785 g de una sustancia orgánica que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno se forman 1,50 g de CO_2 y 0,921 g de H_2O. Para determinar su masa molecular se vaporizan 0,206 g del compuesto observándose que ocupan 108 cm^3 recogidos sobre agua a 14 °C y 756 mmHg. La presión de vapor del agua a esta temperatura es 11,8 mmHg.
a) Calcule razonadamente la fórmula molecular de esta sustancia en base a los datos obtenidos en los experimentos descritos.
b) Formule y nombre dos sustancias con fórmula molecular igual a la calculada e indique el tipo de isomería que se da entre ellas.
c) Uno de los compuestos reacciona con el ácido etanoico y también con oxidantes fuertes. Escriba las reacciones y nombre los compuestos resultantes.

(País Vasco 2010)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular directamente la fórmula molecular del compuesto X. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, y que además se encuentra húmedo, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{0{,}206\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (14 + 273{,}15)\ \text{K}}{(756 - 11{,}8)\ \text{mmHg} \cdot (108\ \text{cm}^3)} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 45{,}9\ \text{g mol}^{-1}$$

a) El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{1{,}50\ \text{g CO}_2}{0{,}785\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{45{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{0{,}921\ \text{g H}_2\text{O}}{0{,}785\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{45{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{45{,}9\ \text{g X} - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 1\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es C_2H_6O.

b) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos saturados, C_nH_{2n+2}, la fórmula general de los alcoholes saturados será $C_nH_{2n+2}O$, ya que un átomo de H se sustituye por un grupo OH. Para $n = 2$, la fórmula debería ser C_2H_6O.

Dos sustancias compatibles con esa fórmula molecular serían los isómeros de función:

$CH_3–CH_2OH$	etanol
$CH_3–O–CH_3$	metoximetano

c) El único de los dos compuestos capaz de reaccionar con el ácido etanoico es el etanol (esterificación). La ecuación química correspondiente a dicha reacción es:

$$CH_3–CH_2OH + CH_3–CH_2OH \rightarrow \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3–COO–CH_2–CH_3} + H_2O$$

La reacciónde oxidación del etanol (alcohol primario) produce el correspondiente aldehído. La ecuación química correspondiente a dicha reacción es:

$$CH_3–CH_2OH + \text{oxidante} \rightarrow \underset{\text{Etanal}}{CH_3–CHO}$$

1.58. Un compuesto de bario y oxígeno de fórmula desconocida se descompone térmicamente liberando 366 mL de oxígeno, medidos a 273,1 K y 1 atm y dejando un residuo de 5,00 g de BaO puro. Indique la fórmula empírica del compuesto desconocido y su masa inicial.

(Baleares 2011) (Extremadura 2014)

La ecuación química correspondiente a la reacción del compuesto desconocido es:

$$Ba_xO_y(s) \rightarrow BaO(s) + O_2(g)$$

Considerando comportamiento ideal, la masa de oxígeno liberado es:

$$366\ \text{mL}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{L}\ O_2}{10^3\ \text{mL}\ O_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{22{,}4\ \text{L}\ O_2} \cdot \frac{2\ \text{mol O}}{1\ \text{mol}\ O_2} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}} = 0{,}523\ \text{g O}$$

La cantidad de bario que contiene el residuo de BaO es:

$$5{,}00\ \text{g BaO} \cdot \frac{1\ \text{mol BaO}}{153{,}5\ \text{g BaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ba}}{1\ \text{mol BaO}} = 3{,}25 \cdot 10^{-2}\ \text{mol Ba}$$

La masa de oxígeno contenida en el óxido de bario es:

$$5{,}00\ \text{g BaO} - \left(3{,}25 \cdot 10^{-2}\ \text{mol Ba} \cdot \frac{137{,}3\ \text{g Ba}}{1\ \text{mol Ba}}\right) = 0{,}538\ \text{g O}$$

La masa total de oxígeno contenida en el compuesto de bario problema es:

$$(0{,}523 + 0{,}538) = 1{,}06\ \text{g O}$$

La fórmula del compuesto problema es:

$$\frac{1{,}06\ \text{g O}}{3{,}25 \cdot 10^{-2}\ \text{mol Ba}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol Ba}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula: } BaO_2$$

De acuerdo con ley de conservación de la masa de Lavoisier, la masa de muestra inicial debe ser:

$$5{,}00\ \text{g BaO} + 0{,}523\ \text{g O} = 5{,}52\ \text{g}\ BaO_2$$

1.59. Se sabe que los elementos presentes en el limoneno son carbono e hidrógeno. A partir de 10 kg de limones se extrajeron 240 g de limoneno. En la combustión de 2,56 g de limoneno, con la cantidad necesaria de oxígeno, se obtuvieron 8,282 g de CO_2 y 2,711 g de H_2O.
a) Determine la fórmula empírica del limoneno.
b) Aunque no se dispone del dato de la masa molar del limoneno, se sabe que su valor está comprendido entre 120 y 150 g mol^{-1}. Determine su fórmula molecular.

(Preselección Valencia 2011)

a) El C contenido en el limoneno se determina en forma de CO_2:

$$8{,}282\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}188\ \text{mol C}$$

El H contenido en el limoneno se determina en forma de H_2O:

$$2{,}711\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 0{,}301\ \text{mol H}$$

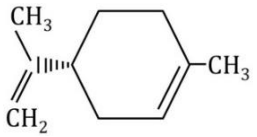
Relacionando ambas las cantidades se obtiene la fórmula empírica:

$$\frac{0{,}301\ \text{mol H}}{0{,}188\ \text{mol C}} = 1{,}6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} \rightarrow \frac{16\ \text{mol H}}{10\ \text{mol C}} \rightarrow \text{fórmula empírica: } C_{10}H_{16}$$

b) La masa molar del compuesto más sencillo es:

$$M = 10\ \text{mol C} \cdot (12\ \text{g mol}^{-1}) + 16\ \text{mol H} \cdot (12\ \text{g mol}^{-1}) = 136\ \text{g mol}^{-1}$$

Como la masa molar del limoneno debe estar comprendida entre 120 y 150, la fórmula molecular coincide con la empírica y su fórmula estructural es:



1.60. La esmeralda es una piedra preciosa de color verde, variedad del mineral denominado berilo, cuya fórmula es $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Es muy valorada debido a su rareza, pues desde la antigüedad se descubrieron piedras preciosas de color verde como la malaquita, pero la esmeralda es la única cristalina. Su nombre significa piedra verde y su verde es tan especial que en su honor, se le denomina verde esmeralda. El mayor productor de esmeraldas en el mundo es Colombia seguido por Brasil. Su color es más o menos intenso debido a la variación entre el número de átomos de berilio y aluminio.
Para una esmeralda de 10 quilates (1 quilate = 200 mg), calcule:
a) Los moles de átomos de berilio.
b) El total de átomos de oxígeno.
c) Porcentaje de aluminio y silicio.
d) Ordene todos los elementos que forman la esmeralda, de acuerdo a su radio y electronegatividad.

(Murcia 2011) (Castilla-La Mancha 2017)

El número de moles de esmeralda es:

$$10 \text{ quilates} \cdot \frac{200 \text{ mg}}{1 \text{ quilate}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}}{537{,}0 \text{ g } Be_3Al_2Si_6O_{18}} = 3{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}$$

a) El número de moles de átomos de berilio en la muestra es:

$$3{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18} \cdot \frac{3 \text{ mol Be}}{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}} = 1{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ mol Be}$$

b) El número de átomos de oxígeno en la muestra es:

$$3{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18} \cdot \frac{18 \text{ mol O}}{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}} = 6{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ mol O}$$

$$6{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ mol O} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ átomos O}}{1 \text{ mol O}} = 4{,}0 \cdot 10^{22} \text{ átomos O}$$

c) El porcentaje (en masa) de Al y Si en la esmeralda es:

$$\frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}}{537{,}0 \text{ g } Be_3Al_2Si_6O_{18}} \cdot \frac{27{,}0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \cdot 100 = 10{,}1 \text{ \% Al}$$

$$\frac{6 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Be_3Al_2Si_6O_{18}}{537{,}0 \text{ g } Be_3Al_2Si_6O_{18}} \cdot \frac{28{,}0 \text{ g Si}}{1 \text{ mol Si}} \cdot 100 = 31{,}3 \text{ \% Si}$$

d) Siendo elementos de diferentes periodos, Be y O ($n = 2$) y Al y Si ($n = 3$), el factor determinante del tamaño es el número de capas electrónicas, por tanto, Al y Si tienen mayor tamaño que Be y O.

Respecto elementos de un mismo periodo, es la carga nuclear efectiva el factor determinante del tamaño. En un periodo, esta es mayor en el elemento que tiene mayor número atómico lo que hace que la atracción nuclear sea mayor, por tanto, el tamaño será menor.

Atendiendo los criterios anteriores, el orden creciente de radios covalentes (pm) es:

O (73) < Be (90) < Si (111) < Al (118)

La electronegatividad, χ, mide la capacidad que tiene un átomo para atraer hacia sí los electrones de su enlace con otros átomos. Su valor se puede calcular a partir de los valores de la energía de ionización, I, y de la afinidad electrónica, E_{ae}, de forma que aumenta al aumentar ambas propiedades.

La electronegatividad de un elemento es mayor cuanto menor es su radio atómico y cuanto mayor es su carga nuclear efectiva. Por tanto, la electronegatividad de un átomo en un:

- grupo: disminuye aumentar el valor del número cuántico principal n.

- periodo: aumenta al aumentar el valor del número atómico.

El orden creciente de electronegatividad (según Pauling) de los elementos dados es:

Be (1,57) < Al (1,61) < Si (1,90) < O (3,44)

1.61. Por combustión de 0,2345 g de un compuesto orgánico que solo contiene carbono, hidrógeno y oxígeno se obtienen 0,48 g de dióxido de carbono. Al quemar 0,5321 g del mismo compuesto se obtienen 0,3341 g de agua. La densidad del compuesto orgánico en estado gaseoso, respecto de la densidad del nitrógeno, es de 3,07, en las mismas condiciones de presión y temperatura. Determine las fórmulas empírica y molecular del compuesto.

(Valencia 2011)

Para facilitar los cálculos se determina previamente la fórmula molecular del compuesto X y simplificándola se obtiene la fórmula empírica. Para ello es preciso determinar previamente la masa molar de la sustancia. Considerando comportamiento ideal:

$$\rho_X = 3{,}07 \cdot \rho_{N_2} \quad \rightarrow \quad \frac{M_X}{V_{molar}} = 3{,}07 \cdot \frac{M_{N_2}}{V_{molar}} \quad \rightarrow \quad M_X = 3{,}07 \cdot (28{,}0\ \text{g mol}^{-1}) = 86{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

- El C contenido en el compuesto se determina en forma de CO_2:

$$\frac{0{,}48\ \text{g CO}_2}{0{,}2345\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{86{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto se determina en forma de H_2O:

$$\frac{0{,}3341\ \text{g H}_2\text{O}}{0{,}5321\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{86{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- El O contenido en el compuesto se determina por diferencia:

$$\frac{86{,}0\ \text{g X} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_4H_6O_2$, y simplificando esta se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_2H_3O)_n$.

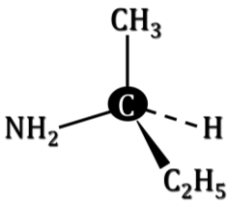
1.62. Una amina primaria que contiene un carbono quiral, tiene la siguiente composición centesimal: 65,753 % de C, 15,068 % de H y 19,178 % de N. Si se sabe que su masa molecular es menor de 100, determine la fórmula estructural de dicha amina y nómbrela.

(Canarias 2011)

Tomando una base de cálculo de 100 g de amina y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica:

$$\left.\begin{array}{l} 65{,}753\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 5{,}48\ \text{mol C} \\[2ex] 15{,}068\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 15{,}07\ \text{mol H} \\[2ex] 19{,}178\ \text{g N} \cdot \dfrac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} = 1{,}37\ \text{mol N} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{5{,}48\ \text{mol C}}{1{,}37\ \text{mol N}} = \dfrac{4\ \text{mol C}}{1\ \text{mol N}} \\[2ex] \dfrac{15{,}07\ \text{mol H}}{1{,}37\ \text{mol N}} = \dfrac{11\ \text{mol H}}{1\ \text{mol N}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{Fórmula empírica: } C_4H_{11}N$$

Como la masa molecular es menor que 100 y la masa de la fórmula más sencilla es 73, el valor de n debe ser 1, por lo tanto, la fórmula molecular de la amina es $C_4H_{11}N$. Teniendo en cuenta que posee un carbono quiral, su fórmula estructural y su nombre son:



1-metilpropilamina

1.63. El ibuprofeno es un compuesto químico muy demandado en farmacia por sus propiedades como analgésico, antiinflamatorio y antipirético (para combatir la fiebre). Este medicamento contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, y para su determinación analítica se realizó la combustión de 2,06 g del compuesto con la cantidad adecuada de oxígeno, obteniéndose 5,72 g de dióxido de carbono y 2,901 L de vapor de agua medidos a 120 °C y 1 atm.
a) Determine la fórmula empírica del ibuprofeno.
b) Aunque no se dispone del dato de la masa molecular del ibuprofeno, se conoce que su valor está comprendido entre 180 y 220 g mol^{-1}. Determine la fórmula molecular.

(Preselección Valencia 2012) (Jaén 2017)

a) El C contenido en el ibuprofeno (IBU) se determina en forma de CO_2.

$$5{,}72\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} = 0{,}130\ \text{mol C}$$

▪ El H contenido en el ibuprofeno (IBU) se determina en forma de H_2O. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{(1\ \text{atm}) \cdot (2{,}901\ \text{L})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}0900\ \text{mol H}_2\text{O}$$

$$0{,}0900\ \text{mol g H}_2\text{O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 0{,}180\ \text{mol H}$$

▪ El O contenido en el ibuprofeno (IBU) se determina por diferencia:

$$\left[2{,}06\ \text{g IBU} - \left(0{,}130\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(0{,}180\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)\right] \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 0{,}0200\ \text{mol O}$$

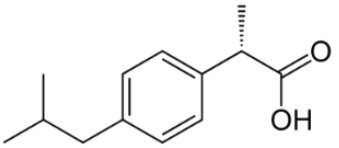
Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla del ibuprofeno.

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{0{,}130\ \text{mol C}}{0{,}0200\ \text{mol O}} = 6{,}50 \dfrac{\text{mol C}}{\text{mol O}} \rightarrow \dfrac{13\ \text{mol C}}{2\ \text{mol O}} \\[2ex] \dfrac{0{,}180\ \text{mol H}}{0{,}0200\ \text{mol O}} = 9{,}00 \dfrac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \rightarrow \dfrac{18\ \text{mol H}}{2\ \text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } C_{13}H_{18}O_2$$

La masa molar del compuesto más sencillo es:

$$M = \left(13\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) + \left(18\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) + \left(2\ \text{mol O} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}}\right) = 206\ \text{g mol}^{-1}$$

Como la masa molar del compuesto más sencillo está comprendida entre 180 y 220, quiere decir que la fórmula molecular del ibuprofeno es la misma, $C_{13}H_{18}O_2$, y su fórmula estructural es:



(En Jaén 2017 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

1.64. En un recipiente de 0,15 L se introducen 323 mg de un hidrocarburo a 25 °C y 1,25 atm de presión. Se procede a la combustión de dicho hidrocarburo y se obtienen 1,01 g de dióxido de carbono y 414 mg de agua como productos de dicho proceso. Determine de qué hidrocarburo se trata y nómbrelo.

(Canarias 2012)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{323\ \text{mg} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{(1{,}25\ \text{atm}) \cdot (0{,}15\ \text{L})} \cdot \frac{1\ \text{g}}{10^3\ \text{mg}} = 42{,}9\ \text{g mol}^{-1}$$

- El C contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de CO_2:

$$\frac{1{,}01\ \text{g CO}_2}{323\ \text{mg X}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg X}}{1\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{42{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 3\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{414\ \text{mg H}_2\text{O}}{323\ \text{mg X}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg X}}{1\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{42{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es C_3H_6.

A la vista de la fórmula molecular se observa que se ajusta a la de las olefinas, hidrocarburos insaturados con dobles enlaces. Se trata del propeno cuya fórmula semidesarrollada es $CH_3{-}CH{=}CH_2$.

1.65. La adrenalina o epinefrina es una hormona segregada al torrente sanguineo en situaciones de tensión, por o nerviosismo (exámenes, olimpiadas, etc.). Determine la fórmula empírica y molecular de la adrenalina, si se sabe que contiene 59,0 % de carbono, 7,1 % de hidrógeno, 26,2 % de oxígeno y el resto es nitrógeno (todos los porcentajes están expresados en masa). El peso molecular de la adrenalina es de 183,2.

(Baleares 2012)

El porcentaje de nitrógeno en la adrenalina es:

$$100\%\ \text{compuesto} - (59{,}0\ \%\ \text{C} + 7{,}1\ \%\ \text{H} + 26{,}2\ \%\ \text{O}) = 7{,}7\ \%\ \text{N}$$

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular de la adrenalina (X) a partir de su masa molar.

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{59{,}0\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \dfrac{183{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 9\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{7{,}1\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \dfrac{183{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 13\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{26{,}2\ \text{g O}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \dfrac{183{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 3\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{7{,}7\ \text{g N}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} \cdot \dfrac{183{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 1\dfrac{\text{mol N}}{\text{mol X}}
\end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_9H_{13}O_3N$$

Como la fórmula anterior no se puede simplificar coinciden la fórmula molecular y la empírica.

1.66. Cuando una muestra de 5,00 g de un hidrocarburo se vaporiza, el gas resultante ocupa un volumen de 1.575 cm^3 a 1 atm y 27 °C. El análisis cuantitativo de una muestra similar indica que contenía 4,616 g de carbono y 0,384 g de hidrógeno. Determine de qué compuesto se trata y nómbrelo.

(Canarias 2013)

Para identificar el hidrocarburo (HC) es preciso determinar su fórmula molecular, y para ello es necesario conocer su masa molar. Suponiendo que este hidrocarburo en estado gaseoso se comporta de forma ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{5\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 1.575\ \text{cm}^3} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 78{,}1\ \text{g mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula empírica se relacionan los moles de átomos de ambos elemento:

$$\frac{0{,}384\ \text{g H}}{4{,}616\ \text{g C}} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 1\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } (\text{CH})_n$$

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$78{,}1\ \text{g HC} = n\left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 1\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) \quad \rightarrow \quad n = 6 \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } \text{C}_6\text{H}_6$$

A la vista de la fórmula molecular y de que la sustancia en condiciones ambientales es un líquido, se puede concluir que trata del benceno, un hidrocarburo que es líquido debido la existencia de fuerzas intermoleculares de dispersión de London entre sus moléculas.

1.67. Cierto compuesto orgánico contiene C, H y O. Cuando se produce la combustión de 1,570 g del mismo se obtienen 3,00 g de dióxido de carbono y 1,842 g de agua. Una muestra de 0,412 g de este compuesto a 360 K y 0,977 atm ocupa un volumen de 270,6 cm^3.
a) Determine la fórmula empírica y la fórmula molecular del compuesto.
b) Nombre un compuesto que tenga dicha fórmula molecular y escriba su fórmula desarrollada.

(Preselección Valencia 2013)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{0{,}412\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 360\ \text{K}}{(0{,}977\ \text{atm}) \cdot (270{,}6\ \text{cm}^3)} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 46{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

a) El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{3{,}00\ \text{g CO}_2}{1{,}570\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{1{,}842\ \text{g H}_2\text{O}}{1{,}570\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{46{,}0\ \text{g X} - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 1\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Como la fórmula anterior no se puede simplificar la fórmula empírica es la misma.

A la vista de la fórmula molecular se observa que se puede tratar de un alcohol saturado. Se trata del etanol cuya fórmula semidesarrollada es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

1.68. Una muestra de 6,478 mg de un nuevo fármaco contra la malaria se quemó en oxígeno puro obteniéndose 17,570 mg de CO_2 y 4,319 mg de agua.
a) ¿Qué porcentaje de C y H hay en el compuesto?
Otra muestra de 0,2394 g se sometió a una serie de reacciones que transformaron todo el nitrógeno del compuesto en N_2. Este gas, después de recogerlo sobre agua a 23,8 °C, a una presión de 746 mmHg, ocupaba un volumen de 18,9 mL. La presión del vapor de agua a esa temperatura es 22,11 mmHg.
b) ¿Cuál es el porcentaje de nitrógeno en la muestra?
c) Sabiendo que el compuesto está formado por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, obtenga su fórmula empírica.
d) Determine la fórmula molecular sabiendo que el peso molecular del fármaco es 324 g mol^{-1}.

(Preselección Valencia 2014)

a) El C contenido en el fármaco X se determina en forma de CO_2:

$$\frac{17{,}570\ \text{mg CO}_2}{6{,}478\ \text{mg X}} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{44{,}0\ \text{mg CO}_2} \cdot \frac{12{,}0\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol CO}_2} \cdot 100 = 74{,}0\ \%\ \text{C}$$

El H contenido en el fármaco X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{4{,}319\ \text{mg H}_2\text{O}}{6{,}478\ \text{mg X}} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}} \cdot 100 = 7{,}4\ \%\ \text{H}$$

b) El N contenido en el fármaco X se determina en forma de N_2. Suponiendo comportamiento ideal para el gas y teniendo en cuenta que este se encuentra húmedo:

$$n = \frac{(748 - 22{,}11)\ \text{mmHg} \cdot 18{,}9\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (23{,}8 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}74\ \text{mmol N}_2$$

$$\frac{0{,}74\ \text{mmol N}_2}{0{,}2394\ \text{g X}} \cdot \frac{2\ \text{mmol N}}{1\ \text{mmol N}_2} \cdot \frac{1\ \text{g X}}{10^3\ \text{mg X}} \cdot \frac{14{,}0\ \text{mg N}}{1\ \text{mmol N}} \cdot 100 = 8{,}7\ \%\ \text{N}$$

c-d) El O contenido en el fármaco X se determina por diferencia:

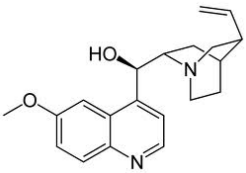
$$100\ \%\ \text{compuesto} - (74\ \%\ \text{C} + 7{,}4\ \%\ \text{H} + 8{,}7\ \%\ \text{N}) = 9{,}9\ \%\ \text{O}$$

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del fármaco X y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica.

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{73{,}97\ \text{g C}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \dfrac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 20\ \dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{7{,}41\ \text{g H}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} \cdot \dfrac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 24\ \dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{8{,}68\ \text{g N}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} \cdot \dfrac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\ \dfrac{\text{mol N}}{\text{mol X}} \\[2ex]
\dfrac{9{,}95\ \text{g O}}{100\ \text{g X}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \dfrac{324\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\ \dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}}
\end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_{20}H_{24}N_2O_2$$

Simplificando la anterior se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_{10}H_{12}NO)_n$.

Se trata de la quinina cuya fórmula estructural es:



(Problema similar al propuesto en Murcia 2010).

1.69. La composición porcentual en masa de la 2-desoxirribosa, un azúcar constituyente del ácido desoxirribonucleico (ADN) es: 44,77 % de C, 7,46 % de H y 47,7 % de O.
a) Determine la fórmula empírica del compuesto.
b) La valoración redox de 1,00 g de 2-desoxirribosa en 25,0 mL de agua indica que la concentración molar es 0,298 M. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?
c) Si se realiza la combustión de 1,00 g de 2-desoxirribosa, ¿qué volumen de CO_2 se obtendría en condiciones normales?
d) La 2-desoxirribosa en agua adopta una estructura cíclica derivada del tetrahidrofurano (ver figura adjunta) mientras que su forma abierta (lineal) tiene un grupo aldehído. Sabiendo que la forma abierta de la 2-desoxirribosa es una estructura carbonada lineal, hidroxilada y con un grupo aldehído, establezca las estructuras abierta y cíclica (furano) de la 2-desoxirribosa, justificando el tipo de isomería de una con respecto a la otra.

e) Explique, en base a orbitales híbridos y enlaces σ y π, los enlaces intramoleculares de la 2-desoxirribosa y justifique si es previsible la formación de enlaces intermoleculares de hidrógeno en disoluciones acuosas de este compuesto.

(Sevilla 2014)

a) Tomando una base de cálculo de 100 g de 2-desoxirribosa y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left.\begin{array}{l} 44{,}77\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 3{,}73\ \text{mol C} \\[2ex] 7{,}46\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 7{,}46\ \text{mol H} \\[2ex] 47{,}7\ \text{g O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2{,}98\ \text{mol O} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{3{,}73\ \text{mol C}}{2{,}98\ \text{mol O}} = \dfrac{5\ \text{mol C}}{4\ \text{mol O}} \\[2ex] \dfrac{7{,}46\ \text{mol H}}{2{,}98\ \text{mol O}} = \dfrac{10\ \text{mol H}}{4\ \text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow (C_5H_{10}O_4)_n$$

b) De acuerdo con el concepto de molaridad se puede conocer la masa molar de la 2-desoxirribosa y a partir de este dato y la fórmula empírica se puede establecer la fórmula molecular. Suponiendo que la adición del soluto al agua produce una alteración no significativa del volumen:

$$\frac{1{,}00\ \text{g desoxirribosa}}{25{,}0\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol desoxirribosa}}{M\ \text{g desoxirribosa}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}298\ \text{mol L}^{-1}$$

Se obtiene, $M = 134\ \text{g mol}^{-1}$.

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$134\ \text{g desoxirribosa} = n\left(5\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 10\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} + 4\ \text{mol O} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}}\right) \rightarrow n = 1$$

La fórmula molecular de la 2-desoxirribosa es $C_5H_{10}O_4$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la 2-desoxirribosa es:

$$C_5H_{10}O_4(s) + \frac{11}{2}\ O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

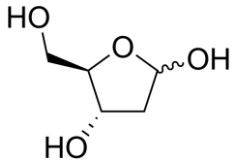
Relacionando $C_5H_{10}O_4$ con CO_2 es:

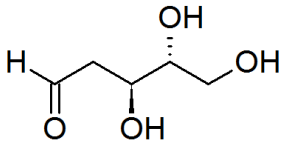
$$1{,}00\ \text{g } C_5H_{10}O_4 \cdot \frac{1\ \text{mol } C_5H_{10}O_4}{134\ \text{g } C_5H_{10}O_4} \cdot \frac{5\ \text{mol } CO_2}{1\ \text{mol } C_5H_{10}O_4} = 0{,}0373\ \text{mol } CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO_2 es:

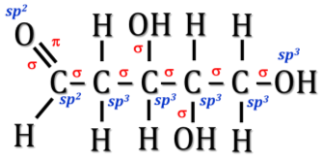
$$V = \frac{(0{,}0373\ \text{mol } CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 0{,}836\ \text{L } CO_2$$

d) Las formas cíclica y abierta de la 2-desoxirribosa que entre sí presentan isomería estructural son:





e) La imagen muestra la estructura de esta sustancia en la que se observa que que los átomos de carbono y de oxígeno que forman el grupo carbonilo presentan hibridación sp^2 y ambos se encuentran unidos por un doble enlace formado por un enlace σ y otro π.



El resto de átomos de carbono y de oxígeno tienen hibridación sp^3 ya que los enlaces que forman son sencillos del tipo σ.

El establecimiento de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la 2-desoxirribosa y las moléculas de agua explican la solubilidad de esta en agua y con ello la formación de las disoluciones acuosas.

1.70. Cuando se queman los hidrocarburos con aire, estos reaccionan con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. La cantidad de oxígeno consumido y los niveles de dióxido de carbono y agua que se forman dependen de la composición del hidrocarburo que actúa como combustible. Se comprueba que la combustión completa de 84 g de un hidrocarburo saturado cíclico origina 264 g de dióxido de carbono.
a) ¿De qué hidrocarburo se trata?
b) ¿Qué cantidad de agua se habrá formado?
c) Si ese dióxido de carbono se hace pasar a través de una disolución de hidróxido de bario, ¿qué ocurre?

(Murcia 2015)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de un hidrocarburo saturado cíclico o cicloalcano, C_nH_{2n}, es:

$$2\ C_nH_{2n}(l) + 3\ n\ O_2(g) \rightarrow 2\ n\ CO_2(g) + 2\ n\ H_2O(l)$$

El carbono contenido en el cicloalcano se determina en forma de CO_2:

$$264\ g\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{44{,}0\ g\ CO_2} \cdot \frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2} = 6\ mol\ C$$

La cantidad de hidrógeno que contiene un hidrocarburo cíclico saturado es el doble de la de carbono:

$$2 \cdot (6\ mol\ H) = 12\ mol\ H$$

La fórmula del hidrocarburo cíclico saturado es C_6H_{12}.

b) La cantidad de agua que se obtiene es:

$$264\ g\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{44{,}0\ g\ CO_2} \cdot \frac{1\ mol\ H_2O}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{18{,}0\ g\ H_2O}{1\ mol\ H_2O} = 108\ g\ H_2O$$

c) El hidróxido de bario absorbe el dióxido de carbono. La ecuación química ajustada correspondiente a la absorción química del CO_2 es:

$$CO_2(g) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O(l)$$

1.71. Todo el CO_2 obtenido en la combustión de 2,000 g de un compuesto orgánico que solo contiene carbono, hidrógeno y oxígeno se transformó en carbonato de calcio, obteniéndose 9,091 g. Al quemar 1,573 g del mismo compuesto orgánico se obtienen 1,287 g de agua. La densidad del vapor del compuesto orgánico es 3,14 veces la del dinitrógeno. Calcule:
a) La fórmula empírica.
b) La fórmula molecular del compuesto.
c) Proponga un compuesto orgánico compatible con esa fórmula molecular y nómbrelo adecuadamente.

(Preselección Valencia 2015)

a-b) Para facilitar los cálculos se determina previamente la fórmula molecular del compuesto X y simplificándola se obtiene la fórmula empírica. Para ello es preciso determinar previamente la masa molar de la sustancia. Considerando comportamiento ideal:

$$\rho_X = 3{,}14 \cdot \rho_{N_2} \quad \rightarrow \quad \frac{M_X}{V_{molar}} = 3{,}14 \cdot \frac{M_{N_2}}{V_{molar}} \quad \rightarrow \quad M_X = 3{,}14 \cdot (28{,}0\ \text{g mol}^{-1}) = 87{,}9\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el compuesto se determina en forma de $CaCO_3$:

$$\frac{9{,}091\ \text{g CaCO}_3}{2{,}000\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CaCO}_3} \cdot \frac{87{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto se determina en forma de H_2O:

$$\frac{1{,}287\ \text{g H}_2\text{O}}{1{,}573\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{87{,}9\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto se determina por diferencia:

$$\frac{87{,}9\ \text{g X} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(8\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_4H_8O_2$, y simplificando esta se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_2H_4O)_n$.

c) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C_4H_{10}, se deduce que el compuesto debe presentar una insaturación, por tanto, si contiene dos átomos de oxígeno los compuestos posibles, más corrientes, deben ser ácidos carboxílicos y ésteres:

$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$	ácido butanoico
$CH_3–CH(CH_3)–COOH$	ácido metilpropanoico
$CH_3–CH_2–COO–CH_3$	propanoato de metilo
$CH_3–COO–CH_2–CH_3$	acetato de etilo
$H–COO–CH_2–CH_2–CH_3$	metanoato de propilo
$H–COO–C(CH_3)_2$	metanoato de isopropilo

1.72. Una muestra de 0,596 g de un compuesto gaseoso que contiene solamente boro e hidrógeno ocupa 484 cm^3 en condiciones normales. Cuando el compuesto se quemó en exceso de oxígeno, todo el hidrógeno se recuperó como 1,17 g de H_2O y todo el boro como B_2O_3.
a) ¿Cuáles son la fórmula empírica, la fórmula molecular y la masa molar del compuesto?
b) ¿Qué masa de B_2O_3 se ha producido en la combustión?

(Extremadura 2015)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso esta se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{0{,}596\ \text{g X} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 484\ \text{cm}^3} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 27{,}6\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El H contenido en el compuesto se determina en forma de H_2O:

$$\frac{1{,}17\ \text{g H}_2\text{O}}{0{,}596\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{27{,}6\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El B contenido en el compuesto se determina por diferencia:

$$\frac{27{,}6\ \text{g X} - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g B} \cdot \frac{1\ \text{mol B}}{10{,}8\ \text{g B}} = 2\,\frac{\text{mol B}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es B_2H_6, y simplificando esta se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(BH_3)_n$.

b) La cantidad de boro que contiene la muestra es:

$$0{,}596\ \text{g X} - \left(1{,}17\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) = 0{,}466\ \text{g B}$$

La masa de B_2O_3 que se obtiene en la combustión del boro que contiene la muestra es:

$$0{,}466\ \text{g B} \cdot \frac{1\ \text{mol B}}{10{,}8\ \text{g B}} \cdot \frac{1\ \text{mol B}_2\text{O}_3}{2\ \text{mol B}} \cdot \frac{69{,}6\ \text{g B}_2\text{O}_3}{1\ \text{mol B}_2\text{O}_3} = 1{,}50\ \text{g B}_2\text{O}_3$$

1.73. Una compañía farmacéutica está interesada en la caracterización de un ácido orgánico que comercializa una empresa cosmética de la competencia. Se trata de un diácido orgánico, H_2X, formado por C, H y O. Una muestra de 0,1235 g de esta sustancia reaccionó completamente con 15,55 mL de una disolución acuosa de NaOH 0,1087 M, según la reacción que muestra la siguiente ecuación:

$$H_2X(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + X^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l)$$

En otro experimento, una muestra de 0,3469 g se quemó completamente en un horno con aporte suficiente de dioxígeno, produciéndose 0,6268 g de CO_2 y 0,2138 g de H_2O.

a) Calcule su masa molecular.

b) Determine las fórmulas empírica y molecular del compuesto.

c) Dibuje la fórmula semidesarrollada de la sustancia y nómbrela correctamente de acuerdo con la nomenclatura sistemática de compuestos orgánicos.

(Preselección Valencia 2016)

a-b) Para facilitar los cálculos se determina previamente la fórmula molecular del ácido H_2X y simplificándola se obtiene la fórmula empírica. Para ello es preciso determinar previamente la masa molar de la sustancia.

Relacionando las cantidades de NaOH y H_2X:

$$15{,}55\ \text{mL NaOH 0,1087 M} \cdot \frac{0{,}1087\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,1087 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{X}}{2\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}8451\ \text{mmol H}_2\text{X}$$

La masa molar del ácido se obtiene relacionando la masa con los moles:

$$\frac{0{,}1235\ \text{g H}_2\text{X}}{0{,}8451\ \text{mmol H}_2\text{X}} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol H}_2\text{X}}{1\ \text{mol H}_2\text{X}} = 146{,}1\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C se determina en forma de CO_2.

$$\frac{0{,}6268\ \text{g CO}_2}{0{,}3469\ \text{g H}_2\text{X}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{146{,}1\ \text{g H}_2\text{X}}{1\ \text{mol H}_2\text{X}} = 6\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol H}_2\text{X}}$$

▪ El H se determina en forma de H_2O.

$$\frac{0{,}2138\ \text{g H}_2\text{O}}{0{,}3469\ \text{g H}_2\text{X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{146{,}1\ \text{g H}_2\text{X}}{1\ \text{mol H}_2\text{X}} = 10\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol H}_2\text{X}}$$

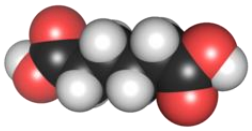
▪ El O se determina por diferencia:

$$\frac{146{,}1\ \text{g H}_2\text{X} - \left(6\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(10\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol H}_2\text{X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4\ \frac{\text{mol O}}{\text{mol H}_2\text{X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_6H_{10}O_4$.

Simplificando la fórmula molecular se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_3H_5O_2)_n$.

c) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de seis carbonos, C_6H_{14}, se deduce que el ácido solo presenta las dos insaturaciones correspondientes a los grupos carboxilos por lo que la fórmula desarrollada y nombre del ácido son:



$COOH–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–COOH$ ácido hexanodioico o adípico

1.74. Para determinar la fórmula empírica de un compuesto orgánico muy utilizado en la industria alimentaria y cosmética como aromatizante (su aroma es similar al del extracto de ron) se llevó a cabo un análisis de sus productos de combustión.
Al quemar completamente 1,152 g de este compuesto se obtienen 1,116 g de agua y 1,514 L de CO_2 medidos a 25 °C y 1 atm. Si la masa molecular de este compuesto es 130,2 g mol^{-1}:
a) Determine la fórmula molecular de esta sustancia.
b) Si la hidrólisis básica de este compuesto seguida de acidificación conduce a la formación de un ácido carboxílico saturado de 3 carbonos y un alcohol sin insaturaciones de 4 carbonos, indique qué tipo de compuesto orgánico es el aromatizante, cuál es el nombre del ácido y de los posibles alcoholes isómeros.
c) Dibuje las estructuras de Lewis del carboxilato obtenido por hidrólisis básica del compuesto orgánico. Si la sal sódica del carbxilato se aislara y se pusiera en disolución acuosa, ¿cómo sería el pH de la disolución? Razone la respuesta.
d) Indique la hibridación de los átomos de carbono del ácido carboxílico del apartado b), el orden de enlace entre el carbono y oxígenos y la geometría de enlace del carbono unido a los oxígenos en el ácido carboxílico (dibuje la estructura orbitálica de los enlaces C–O).
e) El compuesto orgánico aromatizante es un líquido inmiscible en agua mientras que el ácido procedente de su hidrólisis es completamente miscible en agua. ¿A qué se debe esta diferencia de solubilidad en agua? Razone la respuesta.

(Sevilla 2017)

a) Relacionando las cantidades dadas con la masa molar del compuesto se puede obtener la fórmula molecular del mismo.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 1{,}514\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 6{,}193 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

$$\frac{6{,}193 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2}{1{,}152\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{130{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 7\ \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{1{,}116\ \text{g H}_2\text{O}}{1{,}152\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{130{,}2\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 14\ \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{130{,}2\ \text{g X} - \left(7\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(14\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\ \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_7H_{14}O_2$.

b) Si la hidrólisis básica de este compuesto, seguida de acidificación, produce un ácido carboxílico saturado de 3 carbonos y un alcohol saturado de 4 carbonos quiere decir que el compuesto problema se trata de un éster. Esta identificación viene apoyada también por el hecho de que sea un aromatizante ya que los ésteres se caracterizan por su agradable olor a flores y frutas.

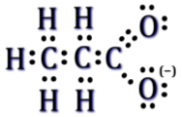
La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de hidrólisis es:

$$CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{ácido propanoico}}{CH_3CH_2COOH} + CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

Los diferentes isómeros de un alcohol saturado de cuatro carbonos son:

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1 butanol
$CH_3CH_2CHOHCH_3$	2 butanol
$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	2-metil-1-propanol
$CH_3COH(CH_3)CH_3$	2-metil-2-propanol

c) La estructura de Lewis del carboxilato del ácido propanoico es:



El propanoato de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

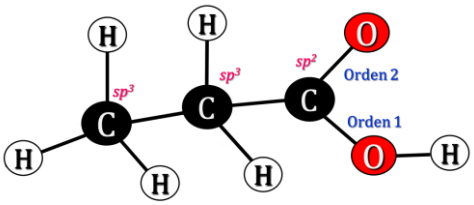
$$NaCH_3CH_2COO(aq) \rightarrow CH_3CH_2COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

- El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion $CH_3CH_2COO^-$ es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3CH_2COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3CH_2COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, en la hidrólisis se producen iones OH^- por lo que el pH > 7.

d) Según se muestra en la imagen, la hibridación de los átomos de carbono 2 y 3 es sp^3 ya que presentan todos sus enlaces sencillos y la del carbono 1 que tiene el grupo carbonilo es sp^2 ya que tiene un enlace doble con el átomo de oxígeno. Respecto al orden de enlace, C–O, es 2 para el oxígeno del grupo carbonilo y 1 para el del grupo hidróxilo.



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el átomo de carbono unido a los dos oxígenos tiene una distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana.

e) Las moléculas de ácido se unen a las moléculas de H_2O mediante enlaces intermoleculares llamados enlaces de hidrógeno. Estos se forman cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana; sin embargo, en el caso del éster al carecer de ese átomo de hidrógeno unido al oxígeno es imposible que se formen estos enlaces lo que motiva que el éster sea insoluble en agua.

1.75. Los alcaloides son sustancias orgánicas básicas en cuya composición interviene carbono, hidrógeno, nitrógeno y pueden también tener oxígeno. En las hojas del tabaco, el porcentaje de alcaloides oscila entre el 4 y 6 %. Uno de los principales es la nicotina que se obtiene macerando las hojas de la planta en una disolución alcalina y tratando luego la mezcla con un disolvente orgánico. La nicotina en estado puro es un poderoso veneno de acción rápida. La mayor parte de los efectos fisiológicos del tabaco son debidos a su contenido en nicotina que influye en el sistema nervioso y en los aparatos digestivo y circulatorio. La inhalación del humo de un simple cigarrillo produce una vasoconstricción apreciable, que puede prolongarse sesenta minutos, y que provoca un aumento de la presión sanguínea.
La combustión de 0,3847 g de nicotina da lugar al desprendimiento de 1,0440 g de CO_2 y 0,2994 g de agua. En otra experiencia, se tratan 1,3800 g del alcaloide obteniéndose 0,2897 g de amoniaco.
a) Determine la fórmula empírica de la nicotina.
b) Determine la fórmula molecular, sabiendo que la nicotina hierve a 245 °C a la presión de 760 mmHg y que su densidad de vapor a esa temperatura es de 3,81 mg mL^{-1}.

(Valencia 2017)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular de la nicotina (Nic) y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso esta se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{3{,}81\ \text{mg} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (245 + 273{,}15)\ \text{K}}{760\ \text{mmHg} \cdot 1\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{g}}{10^3\ \text{mg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}}$$

Se obtiene, $M = 162\ \text{g mol}^{-1}$

a-b) El C contenido en la nicotina se determina en forma de CO_2.

$$\frac{1{,}0440\ \text{g CO}_2}{0{,}3847\ \text{g Nic}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{162\ \text{g Nic}}{1\ \text{mol Nic}} = 10\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol Nic}}$$

- El H contenido en la nicotina se determina en forma de H_2O:

$$\frac{0{,}2994\ \text{g H}_2\text{O}}{0{,}3847\ \text{g Nic}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{162\ \text{g Nic}}{1\ \text{mol Nic}} = 14\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol Nic}}$$

- El N contenido en la nicotina se determina en forma de NH_3:

$$\frac{0{,}2897\ \text{g NH}_3}{1{,}3800\ \text{g Nic}} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{1\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{162\ \text{g Nic}}{1\ \text{mol Nic}} = 2\,\frac{\text{mol N}}{\text{mol NIC}}$$

- El O contenido en la nicotina se determina por diferencia:

$$\frac{162\ \text{g Nic}}{1\ \text{mol Nic}} - \left(\frac{10\ \text{mol C}}{\text{mol Nic}} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{\text{mol C}}\right) - \left(\frac{14\ \text{mol H}}{\text{mol Nic}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{\text{mol H}}\right) - \left(\frac{2\ \text{mol N}}{\text{mol Nic}} \cdot \frac{14{,}0\ \text{g N}}{\text{mol N}}\right) = 0\ \text{g O}$$

Por lo tanto, la nicotina no contiene oxígeno.

La fórmula molecular o verdadera es $C_{10}H_{14}N_2$ y simplificando esta se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(C_5H_7N)_n$.

1.76. El análisis elemental de un compuesto determinó que este estaba formado únicamente por por carbono, hidrógeno y nitrógeno. Por combustión de una muestra del mismo se recogieron 72,68 L de una mezcla de gases formada por CO_2, H_2O y N_2 y el oxígeno sobrante, medidos en unas determinadas condiciones de presión y temperatura. El análisis volumétrico de dicha mezcla arrojó los siguientes resultados: 27,74 % de CO_2, 48,53 % de H_2O y 6,93 % de N_2.
a) Determine la fórmula empírica del compuesto.
b) Sabiendo que la densidad del compuesto, en estado gaseoso, es 1,80 g L^{-1}, cuando la presión es de 748 mmHg y la temperatura de 27 °C, ¿cuál es la fórmula molecular?

(Granada 2017)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con la molar, por lo que las cantidades de cada uno de los gases en la misma son:

$$72{,}68\ \text{L mezcla} \cdot \frac{27{,}74\ \text{L CO}_2}{100\ \text{L mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{V\ \text{L CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} = \frac{20{,}16}{V}\ \text{mol C}$$

$$72{,}68\ \text{L mezcla} \cdot \frac{48{,}53\ \text{L H}_2\text{O}}{100\ \text{L mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{V\ \text{L H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = \frac{70{,}50}{V}\ \text{mol H}$$

$$72{,}68\ \text{L mezcla} \cdot \frac{6{,}93\ \text{L N}_2}{100\ \text{L mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol N}_2}{V\ \text{L N}_2} \cdot \frac{2\ \text{mol N}}{1\ \text{mol N}_2} = \frac{10{,}1}{V}\ \text{mol V}$$

Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{20{,}16/V\ \text{mol C}}{10{,}1/V\ \text{mol N}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol N}} \\[2ex] \dfrac{70{,}50/V\ \text{mol H}}{10{,}1/V\ \text{mol N}} = 7\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol N}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } (\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_n$$

b) Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, y que además se encuentra húmedo, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M = \frac{1{,}80\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{748\ \text{mmHg} \cdot 1\ \text{L}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 45{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$45{,}0\ \text{g compuesto} = n\left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 7\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} + 1\ \text{mol N} \cdot \frac{14{,}0\ \text{g N}}{1\ \text{mol N}}\right) \rightarrow n = 1$$

La fórmula molecular del compuesto es $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.

1.77. Como consecuencia de la combustión de 0,342 g de una sustancia orgánica A formada por C, H y O se recogen 255 mL de CO_2, medidos en c.n., y 366 mL de vapor de agua, medidos a 725 Torr y 100 °C. Determine la fórmula molecular de A, sabiendo que una disolución preparada con 9,00 g de A en 72,0 g de agua tiene una presión de vapor de 0,02260 atm a 200 °C. A esta misma temperatura, la presión de vapor del agua pura es de 17,40 mmHg.

(Extremadura 2018)

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto A a partir de su masa molar.

De acuerdo con la ley de Raoult (1882), la presión de vapor del disolvente, suponiendo que se trata de una mezcla binaria, se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$p = p^\circ\,(1 - x_\text{s}) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p^\circ = \text{presión de vapor del disolvente puro} \\ x_\text{s} = \text{fracción molar del soluto no volátil} \end{cases}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$0{,}02260\ \text{atm} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 17{,}40\ \text{mmHg} \cdot \left(1 - \frac{9{,}00\ \text{g A} \cdot \dfrac{1\ \text{mol A}}{M\ \text{g A}}}{9{,}00\ \text{g A} \cdot \dfrac{1\ \text{mol A}}{M\ \text{g A}} + 72{,}0\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}}\right)$$

Se obtiene, $M = 173\ \text{g mol}^{-1}$.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 255\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 0{,}0114\ \text{mol CO}_2$$

$$\frac{0{,}0114\ \text{mol CO}_2}{0{,}342\ \text{g A}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{173\ \text{g A}}{1\ \text{mol A}} \approx 6\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol A}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal:

$$n = \frac{725\ \text{Torr} \cdot 366\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{Torr}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 0{,}0114\ \text{mol H}_2\text{O}$$

$$\frac{0{,}0114\ \text{mol H}_2\text{O}}{0{,}342\ \text{g A}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{173\ \text{g A}}{1\ \text{mol A}} \approx 12\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol A}}$$

▪ El O contenido en el compuesto A se determina por diferencia:

$$\frac{173\ \text{g A} - \left(6\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(12\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \approx 6\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol A}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_6H_{12}O_6$.

1.78. El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura situado sobre un carbono que tiene los cuatro sustituyentes distintos. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su nombre vulgar proviene de su existencia en la leche agria. En la década de 1920, Meyerhoff demostró que en la contracción de los músculos de los seres vivos para realizar un trabajo en condiciones anaerobias, se transforma el glucógeno en ácido láctico. Su determinación en los deportistas es de gran interés al existir una relación causal entre la acumulación del mismo y la fatiga de los músculos.
Al quemar completamente 8,0 g del mencionado ácido, se producen 11,7 g de dióxido de carbono y 4,8 g de agua. Si la misma cantidad de ácido se vaporiza a 150 °C en un recipiente de 300 mL de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, la presión ejercida es de 7.810 mmHg.
a) Determine las fórmulas empírica y molecular del ácido láctico.
b) Proponga una fórmula estructural desarrollada compatible con la fórmula molecular.
c) Escriba y ajuste la reacción de combustión del ácido láctico.

(Preselección Valencia 2018)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del ácido láctico (AcL) a partir de su masa molar.

Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como un gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{8{,}0\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}}{7.810\ \text{mmHg} \cdot 300\ \text{mL}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 90\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el ácido láctico se determina en forma de CO_2.

$$\frac{11{,}7\ \text{g CO}_2}{8{,}0\ \text{g AcL}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{90\ \text{g AcL}}{1\ \text{mol AcL}} = 3\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol AcL}}$$

▪ El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de H_2O:

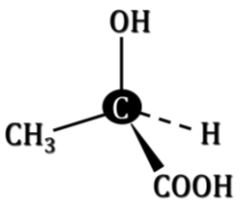
$$\frac{4{,}8\ \text{g H}_2\text{O}}{8{,}0\ \text{mg AcL}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{90\ \text{g AcL}}{1\ \text{mol AcL}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol AcL}}$$

▪ El O contenido en el ácido láctico se determina por diferencia:

$$\frac{90\ \text{g AcL} - \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol AcL}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 3\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol AcL}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_3H_6O_3$, y simplificando se obtiene que la empírica o sencilla es $(CH_2O)_n$.

b) Como se puede observar en la fórmula estructural que se muestra en la imagen de la derecha ácido láctico presenta actividad óptica, ya que tiene un C asimétrico, es decir, cuatro sustituyentes diferentes unidos al mismo átomo de carbono.

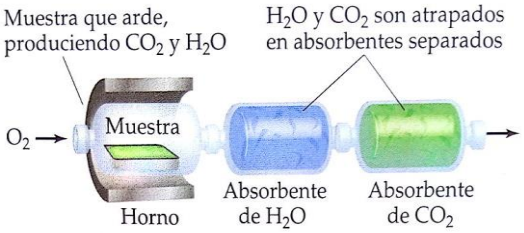


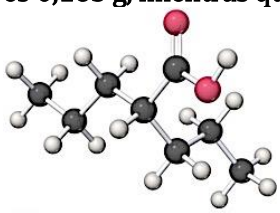
c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del ácido láctico es:

$$C_3H_6O_3(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

(Los apartados de este problema han sido propuestos en O.Q.N. Luarca 2005).

1.79. El denominado ácido valproico es un fármaco utilizado para prevenir las convulsiones asociadas a la epilepsia, se compone de C, H y O. Una muestra de 0,165 g se quema en un horno como el que muestra la figura adjunta. El agua y el dióxido de carbono producidos en la reacción de combustión son atrapados por los absorbentes dispuestos al efecto. El aumento de la masa del absorbente de H_2O es 0,165 g, mientras que el absorbente de CO_2 es 0,403 g.





a) Deduzca, a partir de la información anterior, la fórmula empírica del ácido valproico.
b) La fórmula empírica que ha determinado, ¿es congruente con el modelo molecular que se muestra? Escriba la fórmula molecular.
Nota. Las bolas blancas representan átomos de H, las negras representan C y las rojas oxígeno.

(Preselección Valencia 2019)

a) El C contenido en el ácido valproico se determina en forma de CO_2.

$$0{,}403\ g\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{44{,}0\ g\ CO_2} \cdot \frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2} = 9{,}16 \cdot 10^{-3}\ mol\ C$$

▪ El H contenido en el ácido valproico se determina en forma de H_2O:

$$0{,}165\ g\ H_2O \cdot \frac{1\ mol\ H_2O}{18{,}0\ g\ H_2O} \cdot \frac{2\ mol\ H}{1\ mol\ H_2O} = 1{,}83 \cdot 10^{-2}\ mol\ H$$

▪ El O contenido en el ácido valproico se determina por diferencia:

$$0{,}165\ g\ HA - \left(9{,}16 \cdot 10^{-3}\ mol\ C \cdot \frac{12{,}0\ g\ C}{1\ mol\ C} + 1{,}83 \cdot 10^{-2}\ mol\ H \cdot \frac{1{,}0\ g\ H}{1\ mol\ H}\right) g\ O \cdot \frac{1\ mol\ O}{16{,}0\ g\ O} = 2{,}30 \cdot 10^{-3}\ mol\ O$$

Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla del ibuprofeno.

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{9{,}16 \cdot 10^{-3}\ mol\ C}{2{,}30 \cdot 10^{-3}\ mol\ O} = 4\dfrac{mol\ C}{mol\ O} \\[2ex] \dfrac{1{,}83 \cdot 10^{-2}\ mol\ H}{2{,}30 \cdot 10^{-3}\ mol\ O} = 8\dfrac{mol\ H}{mol\ O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } (C_4H_8O)_n$$

b) Contando los átomos de la fórmula estructural propuesta se obtiene que la fórmula molecular o verdadera del ácido valproico es $C_8H_{16}O_2$, de donde se obtiene que $n = 2$, por tanto, la fórmula propuesta es congruente con la fórmula empírica obtenida.

1.80. El aceite de banana es un éster que se puede obtener de algunas frutas como bananas o peras. Es un líquido incoloro e inflamable cuyo principal uso es como aromatizante de ciertos productos alimenticios. También se emplea en la elaboración de perfumes y esencias de frutas, y se ha empleado también como feromonas para atraer a las abejas.
Para obtener la composición de este éster se llevó a cabo la combustión con exceso de oxígeno de una muestra de 3,572 g que dio lugar a 4,728 L de CO_2 medidos a 1 atm y 298 K y 3,457 g de agua. Si la masa molecular del aceite de banana es 130,18 g mol^{-1}:
a) Determine la fórmula molecular de esta sustancia.
b) La hidrólisis del aceite de banana con NaOH(aq) conduce a un alcohol ramificado con un radical metilo 5 átomos de carbono ópticamente inactivo y la sal de sodio de un ácido carboxílico. Proponga la estructura del aceite y nombre el compuesto según la nomenclatura IUPAC.
c) Indique la hibridación, el orden de enlace entre carbono y oxígenos y la geometría de enlace del carbono unido a los oxígenos en el grupo carboxílico del ácido (dibuje la estructura orbitálica de los enlaces C–O).
d) ¿Qué cantidad mínima de $AgNO_3$ es necesaria para empezar a precipitar el carboxilato de una disolución de 4,117 g de la sal de sodio del ácido carboxílico en 100 mL de agua? Suponga despreciable la variación de volumen al añadir la sal de plata a la disolución.
e) Justifique por qué el aceite de banana es un líquido orgánico inmiscible en agua mientras que el ácido obtenido de su hidrólisis es totalmente soluble en agua.
(Dato. K_s del carboxilato de plata = 1,82·10^{-3}).

(Sevilla 2019)

Relacionando las cantidades dadas con la masa molar del compuesto se puede obtener la fórmula molecular del mismo.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 4{,}728\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}} = 0{,}1935\ \text{mol CO}_2$$

$$\frac{0{,}1935\ \text{mol CO}_2}{3{,}572\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{130{,}18\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 7\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{3{,}457\ \text{g H}_2\text{O}}{3{,}572\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{130{,}18\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 14\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{130{,}18\ \text{g X} - \left(7\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(14\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_7H_{14}O_2$.

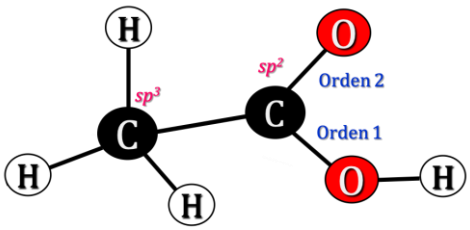
b) Si la hidrólisis básica de este compuesto produce un alcohol de 5 carbonos con un radical metilo que es ópticamente inactivo y una sal sódica de ácido un ácido carboxílico, este debe tener 2 carbonos.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción citada en la que se identifican todas las sustancias es:

$$C_7H_{14}O_2 + NaOH \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH + CH_3COONa$$

La fórmula semidesarrollada del aceite de banana es $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ y su nombre IUPAC es 3-metil-1-butil acetato o acetato de isoamilo

c) Según se muestra en la imagen, la hibridación de los átomos de carbono 2 es sp^3 ya que presentan todos sus enlaces sencillos y la del carbono 1 que tiene el grupo carbonilo es sp^2 ya que tiene un enlace doble con el átomo de oxígeno. Respecto al orden de enlace, C–O, es 2 para el oxígeno del grupo carbonilo y 1 para el del grupo hidróxilo.



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el átomo de carbono unido a los dos oxígenos tiene una distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana.

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre CH_3COONa y $AgNO_3$ es

$$CH_3COONa(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow CH_3COOAg(s) + NaNO_3(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CH_3COOAg(s)$ es:

$$CH_3COOAg(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[CH_3COO^-]$$

La concentración de la disolución de CH_3COONa es:

$$[CH_3COO^-] = \frac{4{,}117\text{ g }CH_3COONa}{100\text{ mL agua}} \cdot \frac{1\text{ mol }CH_3COONa}{82{,}0\text{ g }CH_3COONa} \cdot \frac{1\text{ mmol }CH_3COO^-}{1\text{ mol }CH_3COONa} \cdot \frac{10^3\text{ mL agua}}{1\text{ L agua}} = 0{,}502\text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s:

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CH_3COO^-]} = \frac{1{,}82\cdot10^{-3}}{0{,}502\text{ M}} = 3{,}63\cdot10^{-3}\text{ M}$$

La masa mínima de $AgNO_3$ a disolver en 100 mL de agua para que se produzca la precipitación es:

$$100\text{ mL agua}\cdot\frac{1{,}82\cdot10^{-3}\text{ mmol }Ag^+}{1\text{ mL agua}} \cdot \frac{1\text{ mmol }AgNO_3}{1\text{ mmol }Ag^+} \cdot \frac{169{,}6\text{ mg }AgNO_3}{1\text{ mmol }AgNO_3} = 61{,}6\text{ mg }AgNO_3$$

e) Las moléculas de ácido se unen a las moléculas de H_2O mediante enlaces intermoleculares llamados enlaces de hidrógeno. Estos se forman cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana; sin embargo, en el caso del éster al carecer de ese átomo de hidrógeno unido al oxígeno es imposible que se formen estos enlaces lo que motiva que el éster sea insoluble en agua.

1.81. El término "alumbre" se refiere a una clase de compuestos químicos cuya fórmula general es $\alpha\beta(SO_4)_2\cdot12H_2O$, donde α y β son metales diferentes.
Se calientan 20,000 g de muestra de alumbre para separar el agua y el residuo anhidro pesa 11,126 g. El residuo se trató con un exceso de NaOH que precipitó todo β como $\beta(OH)_3$ con una masa de 4,384 g.
Calcule la masa molar de dicho alumbre, así como la identidad de los metales α y β y la fórmula del alumbre.
(Castilla y León 2019)

El hidrato propuesto está constituido por las siguientes cantidades:

$$\text{Hidrato A} \rightarrow \begin{cases} 11{,}126\text{ g sal anhidra} \\ (20{,}000 - 11{,}126)\text{ g }H_2O = 8{,}874\text{ g }H_2O \end{cases}$$

La relación entre ambas cantidades permite obtener la suma de las masas molares de los metales que forman parte del alumbre:

$$11{,}126\ \text{g sal} \cdot \frac{1\ \text{mol sal}}{(M_\alpha + M_\beta + 192{,}2)\ \text{g sal}} \cdot \frac{12\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol sal}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 8{,}874\ \text{g H}_2\text{O}$$

Se obtiene que, $M_\alpha + M_\beta = 78{,}62$ g.

Relacionando las cantidades de H_2O y sulfato se obtienen las de cada uno de los metales:

$$8{,}874\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol SO}_4^{2-}}{12\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol α (β)}}{2\ \text{mol SO}_4^{2-}} = 0{,}0411\ \text{mol α (β)}$$

Relacionando la cantidad de β con la de $\beta(OH)_3$ que se forma por reacción con NaOH se obtiene M_β:

$$0{,}0411\ \text{mol β} \cdot \frac{1\ \text{mol β(OH)}_3}{1\ \text{mol β}} \cdot \frac{(M_\beta + 51{,}0)\ \text{g β(OH)}_3}{1\ \text{mol β(OH)}_3} = 4{,}384\ \text{g β(OH)}_3 \quad \rightarrow \quad M_\beta = 55{,}67\ \text{g mol}^{-1}$$

A partir de la ecuación obtenida anteriormente, se obtiene M_β:

$$M_\alpha = (78{,}62 - 55{,}67) = 22{,}95\ \text{g mol}^{-1}$$

Consultando la tabla periódica se observa que esas masas corresponden a los elementos Fe y Na.

La fórmula del alumbre es $NaFe(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$ y su masa molar es, $M_\alpha = 486{,}82\ \text{g mol}^{-1}$.

1.82. Un disolvente orgánico volátil tiene una composición centesimal de 52,2 % de carbono, 38,4 % de oxígeno y 13,0 % de hidrógeno. Una disolución formada por 99,0 mol de ese disolvente y 1,00 mol de un soluto desconocido no volátil tiene una concentración molal de 0,219 mol kg^{-1}. Determine la fórmula molecular del disolvente.
Si la presión de vapor del disolvente, a una cierta temperatura, es 4,23·10^{-2} atm, calcule la presión de vapor (en Pa) de la disolución citada más arriba, a la misma temperatura y suponiendo comportamiento ideal.

(Extremadura 2019)

Tomando una base de cálculo de 100 g de disolvente y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left.\begin{array}{l} 52{,}2\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 4{,}35\ \text{mol C} \\[2ex] 13{,}0\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 13{,}0\ \text{mol H} \\[2ex] 34{,}8\ \text{g O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2{,}18\ \text{mol O} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{4{,}35\ \text{mol C}}{2{,}18\ \text{mol O}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol O}} \\[2ex] \dfrac{13{,}0\ \text{mol H}}{2{,}18\ \text{mol O}} = 6\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow (C_2H_6O)_n$$

b) De acuerdo con el concepto de molalidad se puede conocer la masa molar del disolvente y a partir de este dato y la fórmula empírica se puede establecer la fórmula molecular:

$$\frac{1{,}00\ \text{mol soluto}}{99{,}0\ \text{mol disolvente}} \cdot \frac{1\ \text{mol disolvente}}{M\ \text{g disolvente}} \cdot \frac{10^3\ \text{g disolvente}}{1\ \text{kg disolvente}} = 0{,}219\ \text{mol L}^{-1}$$

Se obtiene, $M = 46{,}1\ \text{g mol}^{-1}$.

Con la masa molar se puede obtener la fórmula molecular:

$$46{,}1\ \text{g disolvente} = n\left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} + 1\ \text{mol O} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}}\right) \rightarrow n = 1$$

La fórmula molecular del disolvente es C_2H_6O.

De acuerdo con la ley de Raoult (1882), la presión de vapor del disolvente, suponiendo que se trata de una mezcla binaria, se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$p = p^\circ\, x_\mathrm{d} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p^\circ = \text{presión de vapor del disolvente puro} \\ x_\mathrm{d} = \text{fracción molar del disolvente puro} \end{cases}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$p = 4{,}23\cdot 10^{-2}\ \mathrm{atm} \cdot \frac{1{,}013\cdot 10^5\ \mathrm{Pa}}{1\ \mathrm{atm}} \cdot \frac{99{,}0\ \text{mol disolvente}}{(1{,}00\ \text{mol soluto} + 99{,}0\ \text{mol disolvente})} = 4{,}24\cdot 10^3\ \mathrm{Pa}$$

1.83. El indio tiene muchas aplicaciones como la fabricación de semiconductores y células fotovoltaicas, pero, sin duda, la partida más importante de demanda de indio es la pantalla plana LCD. Al calentar óxido de indio(III) a 700 °C en aire, su masa disminuye en un 11,5 %. Calcule e indique que compuesto se forma.

(Galicia 2019)

La masa de indio contenida en 100 g de In_2O_3 es:

$$100\ \mathrm{g\ In_2O_3} \cdot \frac{1\ \mathrm{mol\ In_2O_3}}{277{,}6\ \mathrm{g\ In_2O_3}} \cdot \frac{2\ \mathrm{mol\ In}}{1\ \mathrm{mol\ In_2O_3}} \cdot \frac{114{,}8\ \mathrm{g\ In}}{1\ \mathrm{mol\ In}} = 82{,}7\ \mathrm{g\ In}$$

El calentamiento de este óxido hace que se pierda un 11,5 % de su masa:

$$100\ \mathrm{g\ In_2O_3} \cdot \frac{(100 - 11{,}5)\ \mathrm{g\ In_2O_3\ (final)}}{100\ \mathrm{g\ In_2O_3\ (inicial)}} = 88{,}5\ \mathrm{g\ In_2O_3}$$

Como la masa perdida corresponde al oxígeno, la masa de este que permanece en el óxido después del calentamiento es:

$$88{,}5\ \mathrm{g\ In_2O_3} - 82{,}7\ \mathrm{g\ In} = 5{,}80\ \mathrm{g\ O}$$

La relación molar entre estas dos cantidades proporciona la fórmula del óxido de indio formado:

$$\frac{82{,}7\ \mathrm{g\ In}}{5{,}80\ \mathrm{g\ O}} \cdot \frac{1\ \mathrm{mol\ In}}{114{,}8\ \mathrm{g\ In}} \cdot \frac{16{,}0\ \mathrm{g\ O}}{1\ \mathrm{mol\ O}} = 2\,\frac{\mathrm{mol\ In}}{\mathrm{mol\ O}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } In_2O$$

De acuerdo con la fórmula obtenida, el compuesto formado es el óxido de indio(I).

2. GASES

2.1. Ante la denuncia presentada en la Oficina de Consumo Municipal respecto al contenido de la conocida "bombona" de butano, ya que se teme que contenga una mezcla de este gas y propano, se hace analizar una de ellas. Para ello se toma una muestra gaseosa de 60 cm^3, se introduce en un recipiente adecuado y se le añade 600 cm^3 de oxígeno; se provoca la combustión completa y se obtiene un volumen final de mezcla gaseosa de 745 cm^3.
Las medidas de los volúmenes anteriores se realizaron bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, siendo estas las responsables de que todas las especies químicas implicadas se encontrasen en estado gaseoso.
¿Contenía propano la muestra? Razone su respuesta.

(Murcia 1997) (Extremadura 2018)

Partiendo de las siguientes suposiciones:

- la "bombona" contiene $\begin{cases} x \text{ cm}^3 \text{ C}_3\text{H}_8 \\ y \text{ cm}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10} \end{cases}$
- al final de la reacción quedan z cm^3 de O_2 sin reaccionar.

Aplicando la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación (1808), y escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión del butano y propano (se indican las cantidades, en volumen, consumidas de reactivos y formadas de productos).

- Combustión del butano:

$$\text{C}_4\text{H}_{10}(g) + \frac{13}{2}\,\text{O}_2(g) \rightarrow 4\,\text{CO}_2(g) + 5\,\text{H}_2\text{O}(g)$$

$$y \text{ cm}^3 \qquad \frac{13\,y}{2} \text{ cm}^3 \qquad 4y \text{ cm}^3 \qquad 5y \text{ cm}^3$$

- Combustión del propano:

$$\text{C}_3\text{H}_8(g) + 5\,\text{O}_2(g) \rightarrow 3\,\text{CO}_2(g) + 4\,\text{H}_2\text{O}(g)$$

$$x \text{ cm}^3 \qquad 5x \text{ cm}^3 \qquad 3x \text{ cm}^3 \qquad 4x \text{ cm}^3$$

Se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

- mezcla inicial ($C_4H_{10} + C_3H_8$): $x + y = 60$
- mezcla final ($CO_2 + H_2O + O_2$ sobrante): $9x + 7y + z = 745$
- oxígeno (O_2 consumido + O_2 sobrante): $6{,}5x + 5y + z = 600$

Se obtiene:

$x = 50$ cm^3 C_4H_{10} $\qquad$ $y = 10$ cm^3 C_3H_8 $\qquad$ $z = 225$ cm^3 O_2

Como se observa, la muestra contenía propano.

2.2. La combustión de 100 cm^3 de una mezcla de metano y butano en presencia de 400 cm^3 de oxígeno, conduce a la obtención de 160 cm^3 de dióxido de carbono. Todos los gases están medidos en condiciones normales. El agua formada en las condiciones de reacción se recoge en estado líquido. Calcule:
a) La composición de la mezcla inicial. Exprésela en porcentaje en volumen y en porcentaje en masa.
b) La cantidad de oxigeno que sobra expresada en moles.
c) Porcentaje en volumen de la mezcla de gases después de la combustión.

(Castilla y León 1997) (Córdoba 2015)

a) Aplicando la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación (1808), y escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión del metano y butano, se indican las cantidades, en volumen, consumidas de reactivos y formadas de productos, descartando el H_2O que es líquida:

▪ Combustión del metano:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

$$x\ cm^3 \qquad 2x\ cm^3 \qquad x\ cm^3$$

▪ Combustión del butano:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(g)$$

$$y\ cm^3 \qquad \frac{13y}{2}\ cm^3 \qquad 4y\ cm^3$$

Se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

▪ mezcla inicial $\qquad x + y = 100$

▪ CO_2 formado $\qquad x + 4y = 160$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 80{,}0\ cm^3\ CH_4 \qquad y = 20{,}0\ cm^3\ C_4H_{10}$$

Expresando el resultado como porcentaje en volumen:

$$\frac{80{,}0\ cm^3\ CH_4}{100\ cm^3\ mezcla} \cdot 100 = 80{,}0\ \%\ CH_4$$

$$\frac{20{,}0\ cm^3\ C_4H_{10}}{100\ cm^3\ mezcla} \cdot 100 = 20{,}0\ \%\ C_4H_{10}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811) en una mezcla gaseosa coinciden la composición volumétrica y molar, por tanto, las masas correspondientes a 100 mol de mezcla son:

$$80{,}0\ mol\ CH_4 \cdot \frac{16{,}0\ g\ CH_4}{1\ mol\ CH_4} = 1{,}28 \cdot 10^3\ g\ CH_4$$

$$20{,}0\ mol\ C_4H_{10} \cdot \frac{58{,}0\ g\ C_4H_{10}}{1\ mol\ C_4H_{10}} = 1{,}16 \cdot 10^3\ g\ C_4H_{10}$$

La masa total de mezcla gaseosa es:

$$1{,}28 \cdot 10^3\ g\ CH_4 + 1{,}16 \cdot 10^3\ g\ C_4H_{10} = 2{,}44 \cdot 10^3\ g\ mezcla$$

Expresando el resultado como porcentaje en masa:

$$\frac{1{,}28 \cdot 10^3\ g\ CH_4}{2{,}44 \cdot 10^3\ g\ mezcla} \cdot 100 = 52{,}5\ \%\ CH_4 \qquad \frac{1{,}16 \cdot 10^3\ g\ C_4H_{10}}{2{,}44 \cdot 10^3\ g\ mezcla} \cdot 100 = 47{,}5\ \%\ C_4H_{10}$$

b) Para el O_2 se puede escribir la ecuación:

$$2\ x + 6{,}5\ y + z = 400 \qquad \text{siendo } z \text{ la cantidad de } O_2 \text{ en exceso}$$

Se obtiene, $z = 110\ cm^3\ O_2$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O_2 es:

$$n = \frac{1\ atm \cdot 110\ cm^3}{(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K} \cdot \frac{1\ L}{10^3\ cm^3} = 4{,}91 \cdot 10^{-2}\ mol\ O_2$$

c) De acuerdo con la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación las cantidades de CO_2 formado son:

$$\left.\begin{aligned} 80{,}0\ \text{cm}^3\ \text{CH}_4 \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2}{1\ \text{cm}^3\ \text{CH}_4} &= 80{,}0\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2 \\ 20{,}0\ \text{cm}^3\ \text{C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{4\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2}{1\ \text{cm}^3\ \text{C}_4\text{H}_{10}} &= 80{,}0\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad 160\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2$$

El volumen total de mezcla gaseosa al final de la reacción es:

$$160\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2 + 110\ \text{cm}^3\ \text{O}_2 = 270\ \text{cm}^3\ \text{mezcla}$$

Expresando el resultado como porcentaje en volumen:

$$\frac{160\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2}{270\ \text{cm}^3\ \text{mezcla}} \cdot 100 = 59{,}3\ \%\ \text{CO}_2$$

$$\frac{110\ \text{cm}^3\ \text{O}_2}{270\ \text{cm}^3\ \text{mezcla}} \cdot 100 = 40{,}7\ \%\ \text{O}_2$$

(El apartado c) se añade en Córdoba 2015).

2.3. Se dispone de dos recipientes cerrados de vidrio A y B, de 2,00 L y 3,00 L, respectivamente, ambos a la temperatura de 300 °C y unidos entre sí por una llave. Con la llave cerrada, A contiene nitrógeno a la presión de 530 Torr y en B hay oxígeno a la presión de 0,257 atm. Suponiendo que la temperatura del sistema no se modifica, cuál será la presión del conjunto una vez abierta la llave de conexión?
(Dato. El factor de conversión atm/Torr es $1{,}316 \cdot 10^{-3}$)

(Castilla y León 1998)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas en cada recipiente es:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{530\ \text{Torr} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} \cdot \frac{1{,}316 \cdot 10^{-3}\ \text{atm}}{1\ \text{Torr}} = \frac{1{,}40}{RT}\ \text{mol N}_2$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0{,}257\ \text{atm} \cdot 3{,}00\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} = \frac{0{,}771}{RT}\ \text{mol O}_2$$

La cantidad total de gas en el sistema es:

$$n_{\text{total}} = \frac{1{,}40}{RT}\text{mol N}_2 + \frac{0{,}771}{RT}\text{mol O}_2 = \frac{2{,}17}{RT}\ \text{mol mezcla}$$

La presión al abrir la llave del sistema es:

$$p = \frac{\frac{2{,}17}{RT}\ \text{mol} \cdot (R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}}{(2{,}00 + 3{,}00)\ \text{L}} = 0{,}434\ \text{atm}$$

2.4. La densidad de un gas es 1,85 g L^{-1} a 80,0 cmHg y 50 °C. ¿Cuál es su densidad en condiciones normales? ¿Qué volumen ocuparán 3,00 mol del citado gas medidos sobre agua a 70 °C ($p°$ = 233,7 mmHg) y 1 atm?

(Castilla y León 1999)

Considerando comportamiento ideal, la densidad de un gas en determinadas condiciones de p y T viene dada por la expresión:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

Relacionando las densidades en las diferentes condiciones:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\frac{p_1\ M}{R\ T_1}}{\frac{p_2\ M}{R\ T_2}} \quad \rightarrow \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_1\ T_2}{p_2\ T_1}$$

El valor de la densidad en las condiciones propuestas es:

$$\rho_2 = 1{,}85\ \text{g L}^{-1} \cdot \frac{760\ \text{mmHg} \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}}{80{,}0\ \text{cmHg} \cdot 273{,}15\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{cmHg}}{10\ \text{mmHg}} = 2{,}08\ \text{g L}^{-1}$$

Suponiendo comportamiento ideal y teniendo en cuenta que el gas se encuentra recogido sobre agua, el volumen ocupado por el mismo es:

$$V = \frac{3{,}00\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (70 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} - \left(233{,}7\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}\right)} = 122\ \text{L}$$

2.5. En un recipiente cerrado existe una mezcla de metano y etano. Se quema esta mezcla de gases con exceso de oxígeno recogiéndose 3,070 g de dióxido de carbono y 1,931 g de agua. Determine la relación entre la presión parcial ejercida por el metano y la ejercida por el etano.

(Extremadura 1999) (Granada 2013)

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de combustión del metano y etano son:

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\ \text{CO}_2(\text{g}) + 3\ \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Llamando x e y a los moles de CH_4 y C_2H_6, respectivamente, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CH}_4} + y\ \text{mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{2\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_2\text{H}_6} = 3{,}070\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \qquad \text{(ec. 1)}$$

$$x\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol CH}_4} + y\ \text{mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol C}_2\text{H}_6} = 1{,}931\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \qquad \text{(ec. 2)}$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 5{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CH}_4 \qquad y = 3{,}23 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}_2\text{H}_6$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa se calcula mediante la expresión:

$$p_\text{i} = p\ y_\text{i}$$

Las presiones parciales de ambos gases son:

$$p_{\text{CH}_4} = p \cdot \frac{5{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CH}_4}{5{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CH}_4 + 3{,}23 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}_2\text{H}_6} = 0{,}140\ p\ \text{atm}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = p \cdot \frac{3{,}23 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}_2\text{H}_6}{5{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CH}_4 + 3{,}23 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}_2\text{H}_6} = 0{,}860\ p\ \text{atm}$$

La relación entre las presiones parciales del CH_4 y C_2H_6 es:

$$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{0{,}140\ p}{0{,}860\ p} = 0{,}163$$

2.6. En un recipiente de 3,0 L de capacidad se recogen 5,0 L de oxígeno a 2,0 atm de presión y 10,0 L de nitrógeno a 4,0 atm. Se extraen 20,0 L de la mezcla gaseosa a 1,0 atm de presión. Sabiendo que la temperatura permanece invariable a 25 °C, calcule:
a) La presión final en el recipiente.
b) Los gramos de oxígeno y de nitrógeno que contiene el recipiente al final del proceso.

(Castilla y León 2000)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas es:

$$n_{O_2} = \frac{2{,}0\ \text{atm} \cdot 5{,}0\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} = \frac{10}{RT}\ \text{mol O}_2$$

$$n_{N_2} = \frac{4{,}0\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} = \frac{40}{RT}\ \text{mol N}_2$$

▪ Cantidad inicial de mezcla gaseosa que se introduce en el recipiente es:

$$n_{\text{inicial}} = \frac{10}{RT}\text{mol O}_2 + \frac{40}{RT}\text{mol N}_2 = \frac{50}{RT}\ \text{mol mezcla}$$

▪ Cantidad de mezcla gaseosa extraída del recipiente es:

$$n_{\text{extraído}} = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 20{,}0\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} = \frac{20}{RT}\ \text{mol mezcla}$$

▪ Cantidad de mezcla gaseosa que queda al final en el recipiente es:

$$n_{\text{final}} = \frac{50}{RT}\ \text{mol mezcla} - \frac{20}{RT}\text{mol mezcla} = \frac{30}{RT}\ \text{mol mezcla}$$

La presión que ejerce esta cantidad de gas en el recipiente es:

$$p = \frac{\frac{30}{RT}\text{mol} \cdot (R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}}{3{,}0\ \text{L}} = 10\ \text{atm}$$

b) Las fracciones molares de cada gas en la mezcla inicial son:

$$y_{O_2} = \frac{\frac{10}{RT}\text{mol O}_2}{\frac{10}{RT}\text{mol O}_2 + \frac{40}{RT}\text{mol N}_2} = 0{,}20$$

$$y_{N_2} = 1 - y_{O_2} = (1 - 0{,}20) = 0{,}80$$

Considerando que la mezcla final tiene la misma fracción molar, el número de moles de cada gas en la misma es:

$$n_{O_2} = 0{,}20 \cdot \frac{30}{RT}\ \text{mol O}_2 \qquad n_{N_2} = 0{,}80 \cdot \frac{30}{RT}\ \text{mol N}_2$$

Las masas de los gases son, respectivamente:

$$m_{O_2} = 0{,}20 \cdot \frac{30\ \text{mol O}_2}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{32{,}0\ \text{g O}_2}{1\ \text{mol O}_2} = 7{,}9\ \text{g O}_2$$

$$m_{N_2} = 0{,}80 \cdot \frac{30\ \text{mol N}_2}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g N}_2}{1\ \text{mol N}_2} = 27\ \text{g N}_2$$

2.7. Un depósito de 700 dm^3, que se encuentra a una temperatura de 15 °C, está lleno de un gas cuya composición en peso es 70 % de propano y 30 % de butano. La presión inicial en el depósito es 250 atm. El gas alimenta a un quemador donde se consume a razón de 30,2 L min^{-1}, medido a 25 °C y 1 atm. El sistema de control del quemador lanza una señal de aviso cuando la presión en el depósito es inferior a 12 atm.
a) ¿Cuánto tiempo cabe esperar que tarde en producirse el aviso?
b) ¿Qué caudal de aire, expresado en L min^{-1}, es necesario para quemar el gas? (Condiciones: p = 1 atm y T = 25 °C).
(Dato. Composición volumétrica del aire: 21 % de oxígeno y 79 % de otros gases inertes a efectos de la combustión)

(Extremadura 2000)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas inicial y final es:

$$n_0 = \frac{250\ \text{atm} \cdot 700\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (15 + 273{,}15)\ \text{K}} = 7{,}41 \cdot 10^3\ \text{mol}$$

$$n_\text{f} = \frac{12\ \text{atm} \cdot 700\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (15 + 273{,}15)\ \text{K}} = 356\ \text{mol}$$

El número de moles de gas que han salido del depósito es:

$$\Delta n = \left(7{,}41 \cdot 10^3 - 356\right)\ \text{mol} = 7{,}05 \cdot 10^3\ \text{mol}$$

El volumen que ocupa en condiciones ambientales es:

$$V = \frac{(7{,}05 \cdot 10^3\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1{,}72 \cdot 10^5\ \text{L}$$

Relacionando el volumen con el caudal volumétrico se obtiene el tiempo que puede funcionar el quemador:

$$1{,}72 \cdot 10^5\ \text{L} \cdot \frac{1\ \text{min}}{30{,}2\ \text{L}} = 5{,}70 \cdot 10^3\ \text{min}$$

b) Si la mezcla está formada por 70 % de C_3H_8 y 30 % de C_4H_{10}, las fracciones másicas de la misma son:

$$\omega_{C_3H_8} = 0{,}70 \qquad \omega_{C_4H_{10}} = 0{,}30$$

Cambiando las fracciones másicas a fracciones molares:

$$y_{C_3H_8} = \frac{0{,}70\ \text{g}\ C_3H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_8}{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8}}{0{,}70\ \text{g}\ C_3H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_8}{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8} + 0{,}30\ \text{g}\ C_4H_{10} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}}} = 0{,}76$$

$$y_{C_4H_{10}} = \left(1 - y_{C_3H_8}\right) = (1 - 0{,}76) = 0{,}24$$

Las ecuaciones químicas correspondientes a la combustión de los dos hidrocarburos de la mezcla son:

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

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición molar de una mezcla gaseosa coincide con la volumétrica, así que se puede relacionar el caudal de mezcla gaseosa que se quema con el O_2 y aire necesario para la combustión:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{30{,}2\ \text{L mezcla}}{\text{min}} \cdot \frac{0{,}76\ \text{L}\ C_3H_8}{1\ \text{L mezcla}} \cdot \frac{5\ \text{L}\ O_2}{1\ \text{L}\ C_3H_8} \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21\ \text{L}\ O_2} = 546\ \frac{\text{L aire}}{\text{min}} \\ \frac{30{,}2\ \text{L mezcla}}{\text{min}} \cdot \frac{0{,}24\ \text{L}\ C_4H_{10}}{1\ \text{L mezcla}} \cdot \frac{13\ \text{L}\ O_2}{2\ \text{L}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21\ \text{L}\ O_2} = 224\ \frac{\text{L aire}}{\text{min}} \end{array}\right\} \rightarrow\ V = 770\ \frac{\text{L aire}}{\text{min}}$$

2.8. Un recipiente de 20,0 mL contiene nitrógeno a 25 °C y 0,800 atm y otro de 50,0 mL contiene helio a 25 °C y 0,400 atm.
a) Determine el número de moles, de moléculas y de átomos en cada recipiente.
b) Si se conectan los dos recipientes a través de un tubo capilar, ¿cuáles son las presiones parciales de cada gas y la total del sistema?
c) Calcule la concentración de cada gas en la mezcla, expresada en fracción molar y porcentaje en masa.

(Canarias 2001)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas es:

$$n_{N_2} = \frac{0{,}800\ \text{atm} \cdot 20{,}0\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 6{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\ N_2$$

$$n_{He} = \frac{0{,}400\ \text{atm} \cdot 50{,}0\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 8{,}18 \cdot 10^{-4}\ \text{mol He}$$

El número de partículas contenidas en cada recipiente es:

$$6{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas N}_2}{1\ \text{mol N}_2} = 3{,}94 \cdot 10^{20}\ \text{moléculas N}_2$$

$$3{,}94 \cdot 10^{20}\ \text{moléculas N}_2 \cdot \frac{2\ \text{átomos N}}{1\ \text{moléculas N}_2} = 7{,}98 \cdot 10^{20}\ \text{átomos N}$$

$$8{,}18 \cdot 10^{-4}\ \text{mol He} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{átomos He}}{1\ \text{mol He}} = 4{,}93 \cdot 10^{20}\ \text{átomos He}$$

b) Al conectar ambos recipientes el volumen total del sistema es:

$$V_t = V_1 + V_2 = (50{,}0 + 20{,}0)\ \text{mL} = 70{,}0\ \text{mL}$$

Las respectivas presiones parciales son:

$$p_{N_2} = \frac{(6{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{70{,}0\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0{,}228\ \text{atm}$$

$$p_{He} = \frac{(8{,}18 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{70{,}0\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0{,}286\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los componentes:

$$p_t = p_{N_2} + p_{He} = (0{,}228 + 0{,}286)\ \text{atm} = 0{,}514\ \text{atm}$$

c) Las fracciones molares son:

$$y_{N_2} = \frac{6{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol N}_2}{6{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol N}_2 + 8{,}18 \cdot 10^{-4}\ \text{mol He}} = 0{,}444$$

$$y_{He} = \left(1 - y_{N_2}\right) = (1 - 0{,}444) = 0{,}556$$

La masa molar media de la mezcla gaseosa es:

$$M = (0{,}444 \cdot 28{,}0\ \text{g mol}^{-1}) + (0{,}556 \cdot 4{,}0\ \text{g mol}^{-1}) = 14{,}6\ \text{g mol}^{-1}$$

La masa de cada uno de los componentes de un mol de mezcla es:

$$m_{N_2} = 0{,}444\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{28{,}0\ \text{g N}_2}{1\ \text{mol N}_2} = 12{,}4\ \text{g N}_2$$

$$m_{He} = 0{,}556\ \text{mol He} \cdot \frac{4{,}0\ \text{g He}}{1\ \text{mol He}} = 2{,}22\ \text{g He}$$

La composición expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{12{,}4\ \text{g N}_2}{(12{,}4 + 2{,}22)\text{g mezcla}} \cdot 100 = 84{,}8\ \%\ \text{N}_2$$

$$\frac{2{,}22\ \text{g He}}{(12{,}4 + 2{,}22)\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 15{,}2\ \%\ \text{He}$$

2.9. Un laboratorio dedicado al estudio de los efectos de los productos químicos en el cuerpo humano ha establecido que no se puede sobrepasar la concentración de 10 ppm de HCN en el aire durante 8 horas seguidas si se quieren evitar riesgos para la salud.
Sabiendo que una dosis letal de cianuro de hidrógeno en el aire (según el índice Merck) es de 300 mg de HCN por kg de aire, a temperatura ambiente, calcule:
a) ¿A cuántos mg de HCN por kg de aire equivalen las 10 ppm?
b) ¿Qué fracción de dosis letal representan las 10 ppm?
c) Si se considera que la dosis letal del HCN en sangre equivale a una concentración de 1,1 mg por kg de peso, ¿qué volumen de una disolución de HCN 0,010 M se debe administrar a una cobaya de laboratorio de 335 g de peso para su fallecimiento?
(Datos. Composición media del aire en volumen: 79 % N_2 y 21 % O_2. 1 ppm = 1 cm^3/m^3).

(Murcia 2002)

a) La dosis de HCN en el aire es:

$$10 \text{ ppm HCN} = 10 \frac{\text{cm}^3 \text{ HCN}}{\text{m}^3 \text{ aire}}$$

Para pasar de m^3 de aire a kg de aire es necesario determinar previamente su masa molar. Sabiendo que su composición media en volumen es 79 % de nitrógeno y 21 % de oxígeno y que, de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), esta coincide con la composición molar:

$$M = \frac{79 \text{ mol N}_2 \cdot \frac{28{,}0 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} + 21 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{32{,}0 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2}}{100 \text{ mol aire}} = 29 \text{ g mol}^{-1}$$

Teniendo en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa V L, en determinadas condiciones de p y T, se puede obtener la razón molar del HCN en aire:

$$10 \frac{\text{cm}^3 \text{ HCN}}{\text{m}^3 \text{ aire}} \cdot \frac{\text{m}^3 \text{ aire}}{10^3 \text{ L aire}} \cdot \frac{V \text{ L aire}}{1 \text{ mol aire}} \cdot \frac{1 \text{ L HCN}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ HCN}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCN}}{V \text{ L HCN}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol HCN}}{\text{mol aire}}$$

Convirtiendo la razón molar en razón másica:

$$1{,}0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol HCN}}{\text{mol aire}} \cdot \frac{1 \text{ mol aire}}{29 \text{ g aire}} \cdot \frac{27{,}0 \text{ g HCN}}{1 \text{ mol HCN}} \cdot \frac{10^3 \text{ g aire}}{1 \text{ kg aire}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg HCN}}{1 \text{ g HCN}} = 9{,}3 \frac{\text{mg HCN}}{\text{kg aire}}$$

b) Relacionando las 10 ppm con la dosis letal:

$$\frac{9{,}3 \text{ mg HCN kg aire}^{-1}}{300 \text{ mg HCN kg aire}^{-1}} \cdot 100 = 3{,}1 \text{ \%}$$

c) La cantidad de HCN en la sangre de la cobaya para alcanzar la dosis letal es:

$$335 \text{ g muestra} \cdot \frac{1 \text{ kg muestra}}{10^3 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1{,}1 \text{ mg HCN}}{\text{kg muestra}} \cdot \frac{1 \text{ g HCN}}{10^3 \text{ mg HCN}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCN}}{27{,}0 \text{ g HCN}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ mol HCN}$$

Relacionando la dosis letal de HCN en sangre en la cobaya con la disolución 0,010 M:

$$1{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ mol HCN} \cdot \frac{1 \text{ L HCN 0,010 M}}{0{,}010 \text{ mol HCN}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL HCN 0,010 M}}{1 \text{ L HCN 0,010 M}} = 1{,}4 \text{ mL HCN 0,010 M}$$

2.10. Un gas de combustión tiene la siguiente composición en volumen:
nitrógeno: 79,2 %; oxígeno: 7,2 %; dióxido de carbono 13,6 %.
Un mol de este gas se pasa a un evaporador, que se encuentra a 200 °C y 743 mmHg, en el que incorpora agua y sale del evaporador a 85 °C y 740 mmHg, con la siguiente composición en volumen:
nitrógeno: 48,3 %; oxígeno: 4,4 %; dióxido de carbono: 8,3 %; agua: 39,0 %.
Calcule:
a) El volumen de gas que sale del evaporador por cada 100 L de gas que entra.
b) El peso de agua evaporada por cada 100 L de gas que entra.

(Extremadura 2005)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición molar de una mezcla gaseosa coincide con la volumétrica y para determinar el volumen de gas que sale del evaporador se realiza un balance de materia respecto a uno cualquiera de los gases de la mezcla, por ejemplo N_2:

$$(n \cdot y_{N_2})_{\text{entrada}} = (n \cdot y_{N_2})_{\text{salida}}$$

Considerando comportamiento ideal para la mezcla gaseosa:

$$\frac{100\ \text{L} \cdot 743\ \text{mmHg} \cdot \dfrac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}}{R\ (200 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot 0{,}792 = \frac{V\ \text{L} \cdot 740\ \text{mmHg} \cdot \dfrac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}}{R\ (85 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot 0{,}483$$

Se obtiene, $V = 125\ \text{L}$.

(Si se realiza el balance de materia con cualquiera de los otros gases se obtiene el mismo resultado).

b) El número de moles de gas a la salida del evaporador es:

$$n_{\text{salida}} = \frac{125\ \text{L gas} \cdot 740\ \text{mmHg}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (85 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 4{,}14\ \text{mol}$$

La masa de agua evaporada contenida en el gas es:

$$4{,}14\ \text{mol gas} \cdot \frac{39\ \text{mol H}_2\text{O}}{100\ \text{mol gas}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 29\ \text{g H}_2\text{O}$$

2.11. Se hace estallar 50 mL de una mezcla de metano, CH_4, eteno, C_2H_4 y propano, C_3H_8, en presencia de 250 mL de oxígeno. Después de la combustión, y condensado el vapor de agua producido, el volumen de los gases era 175 mL, que quedaron reducidos a 60 mL después de atravesar una disolución concentrada de NaOH. Calcule la composición (en %) de la mezcla gaseosa inicial.
(Nota. Todos los volúmenes están medidos en las mismas condiciones de p y T)

(Valencia 2007)

Aplicando la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación (1808), y escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión del metano, eteno y propano, se indican las cantidades, en volumen, consumidas de reactivos y formadas de productos:

- Combustión del metano:

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

x mL $2x$ mL x mL

- Combustión del eteno:

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\ \text{CO}_2(\text{g}) + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

y mL $3y$ mL $2y$ mL

- Combustión del propano:

$$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\ \text{CO}_2(\text{g}) + 4\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

z mL $5z$ mL $3z$ mL

Teniendo en cuenta que la mezcla de gases después de ser enfriada (para que condense H_2O) y absorbido el CO_2 por reacción con NaOH solo contiene O_2, el volumen de final de 60 mL corresponde al O_2 que queda sin reaccionar (k).

Se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

- mezcla inicial $x + y + z = 50$
- O_2 introducido $2x + 3y + 5z + k = 250$
- mezcla final ($CO_2 + O_2$ sobrante) $x + 2y + 3z + k = 175$

- O_2 sobrante $k = 60$

Eliminando el O_2 sobrante se pueden reescribir las ecuaciones como:

- mezcla inicial ($CH_4 + C_2H_4 + C_3H_8$) $x + y + z = 50$
- O_2 consumido $2x + 3y + 5z = 190$
- CO_2 absorbido por NaOH $x + 2y + 3z = 115$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$x = 10$ mL CH_4 $y = 15$ mL C_2H_4 $z = 25$ mL C_3H_8

Expresando el resultado como porcentaje en volumen:

$$\frac{10 \text{ mL } CH_4}{50 \text{ mL mezcla}} \cdot 100 = 20 \text{ \% } CH_4 \qquad \frac{15 \text{ mL } C_2H_4}{50 \text{ mL mezcla}} \cdot 100 = 30 \text{ \% } C_2H_4$$

$$\frac{25 \text{ mL } C_3H_8}{50 \text{ mL mezcla}} \cdot 100 = 50 \text{ \% } C_3H_8$$

2.12. Un depósito de 4,0 L de capacidad que contiene gas nitrógeno a 8,5 atm de presión, se conecta con otro recipiente que contiene 7,0 L de gas inerte argón a 6,0 atm de presión. ¿Cuál es la presión final en los dos recipientes?

(Baleares 2007)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas contenido en cada depósito es:

$$n_{N_2} = \frac{8{,}5 \text{ atm} \cdot 4{,}0 \text{ L}}{(R \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot T \text{ K}} = \frac{34}{RT} \text{mol}$$

$$n_{Ar} = \frac{6{,}0 \text{ atm} \cdot 7{,}0 \text{ L}}{(R \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot T \text{ K}} = \frac{42}{RT} \text{mol}$$

Si se conectan ambos depósitos la presión en su interior es:

$$p = \frac{(34 + 42) \frac{1}{RT} \text{mol} \cdot (R \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot T \text{ K}}{(4{,}0 + 7{,}0)\ L} = 6{,}9 \text{ atm}$$

2.13. Un gas de gasógeno tiene la siguiente composición expresada en % en volumen:
CO_2 = 8,00 %; CO = 23,20 %; H_2 = 17,70 %; CH_4 = 1,10 %; N_2 = 50,00 %.
Calcule la densidad del gas a 23 °C y 763 mmHg.

(Valencia 2008)

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición molar de una mezcla gaseosa coincide con la volumétrica. La masa de cada uno de los gases contenidos en 100 mol de mezcla es:

$$8{,}00 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 352 \text{ g } CO_2 \qquad 23{,}20 \text{ mol CO} \cdot \frac{28{,}0 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = 650 \text{ g CO}$$

$$17{,}70 \text{ mol } H_2 \cdot \frac{2{,}0 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 35{,}4 \text{ g } H_2 \qquad 1{,}10 \text{ mol } CH_4 \cdot \frac{16{,}0 \text{ g } CH_4}{1 \text{ mol } CH_4} = 17{,}6 \text{ g } CH_4$$

$$50{,}00 \text{ mol } N_2 \cdot \frac{28{,}0 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} = 1{,}40 \cdot 10^3 \text{ g } N_2$$

La masa total de gases es:

$$m = 352 \text{ g } CO_2 + 650 \text{ g CO} + 35{,}4 \text{ g } H_2 + 17{,}6 \text{ g } CH_4 + 1{,}40 \cdot 10^3 \text{ g } N_2 = 2{,}45 \cdot 10^3 \text{ g gasógeno}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por los 100 mol de gas en las condiciones dadas es:

$$V = \frac{100\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (23 + 273{,}15)\ \text{K}}{763\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 2{,}42 \cdot 10^3\ \text{L}$$

La densidad del gas de gasógeno en las condiciones propuestas es:

$$\rho = \frac{2{,}45 \cdot 10^3\ \text{g}}{2{,}42 \cdot 10^3\ \text{L}} = 1{,}01\ \text{g L}^{-1}$$

2.14. El gas que está dentro de un recipiente ejerce una presión de 120 kPa. Se extrae una cierta cantidad del gas que ocupa 230 dm^3 a 100 kPa. El gas restante del recipiente ejerce una presión de 80 kPa. Todas las medidas se han realizado a la misma temperatura. Calcule el volumen del recipiente.

(Baleares 2009)

▪ Considerando comportamiento ideal y llamando p a la equivalencia entre kPa y atm, la cantidad de gas contenido en el recipiente es:

$$n_0 = \frac{120\ \text{kPa} \cdot V\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{p\ \text{kPa}} = \frac{120\ V}{pRT}\ \text{mol}$$

▪ La cantidad de gas extraído del recipiente es:

$$n_{\text{ext}} = \frac{100\ \text{kPa} \cdot 230\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{p\ \text{kPa}} = \frac{2{,}3 \cdot 10^4}{pRT}\ \text{mol}$$

▪ La cantidad de gas que queda en el recipiente es:

$$n_{\text{fin}} = \frac{80\ \text{kPa} \cdot V\ \text{L}}{(R\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{p\ \text{kPa}} = \frac{80\ V}{pRT}\ \text{mol}$$

Haciendo un balance de materia del gas:

$$n_0 = n_{\text{ext}} + n_{\text{fin}}$$

El valor del volumen del recipiente es:

$$\frac{120\ V}{pRT} = \frac{2{,}3 \cdot 10^4}{pRT} + \frac{80\ V}{pRT} \qquad \rightarrow \qquad V = 575\ \text{L}$$

2.15. Un recipiente de acero de 3,00 L de volumen contiene a 22 °C una mezcla de gases no reactiva constituida por 1,40 g de N_2, 3,20 g de O_2 y 3,96 g de CO_2. Determine:
a) El número de moles, fracción molar, porcentaje en volumen y porcentaje en peso de cada gas.
b) La presión total y la presión parcial ejercida por cada gas.
c) La masa molar aparente de la mezcla.

(Murcia 2016)

a) El número de moles de cada uno de los gases y el total de la mezcla son, respectivamente:

$$\left.\begin{aligned} 1{,}40\ \text{g N}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol N}_2}{28{,}0\ \text{g N}_2} &= 0{,}0500\ \text{mol N}_2 \\ 3{,}20\ \text{g O}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol O}_2}{32{,}0\ \text{g O}_2} &= 0{,}100\ \text{mol O}_2 \\ 3{,}96\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} &= 0{,}0900\ \text{mol CO}_2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad n_{\text{total}} = 0{,}240\ \text{mol mezcla}$$

Las fracciones molares de cada uno de los gases son, respectivamente:

$$y_{\text{N}_2} = \frac{0{,}0500\ \text{mol N}_2}{0{,}240\ \text{mol mezcla}} = 0{,}208 \qquad y_{\text{O}_2} = \frac{0{,}100\ \text{mol O}_2}{0{,}240\ \text{mol mezcla}} = 0{,}416$$

$$y_{CO_2} = \frac{0{,}0900 \text{ mol } CO_2}{0{,}240 \text{ mol mezcla}} = 0{,}375$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), por tratarse de una mezcla gaseosa la fracción molar coincide con el porcentaje en volumen de la misma expresado en tanto por uno. La composición en volumen expresada como porcentaje es:

$$y_{N_2} \cdot 100 = 0{,}208 \cdot 100 = 20{,}8 \text{ \% } N_2 \qquad y_{O_2} \cdot 100 = 0{,}416 \cdot 100 = 41{,}6 \text{ \% } O_2$$

$$y_{CO_2} \cdot 100 = 0{,}375 \cdot 100 = 37{,}5 \text{ \% } CO_2$$

La composición de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{1{,}40 \text{ g } N_2}{(1{,}40 + 3{,}20 + 3{,}96) \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 16{,}4 \text{ \% } N_2$$

$$\frac{3{,}20 \text{ g } O_2}{(1{,}40 + 3{,}20 + 3{,}96) \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 37{,}4 \text{ \% } O_2$$

$$\frac{3{,}96 \text{ g } CO_2}{(1{,}40 + 3{,}20 + 3{,}96) \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 46{,}3 \text{ \% } CO_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por cada gas en el interior del recipiente es:

$$p_{N_2} = \frac{(0{,}0500 \text{ mol } N_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15) \text{ K}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}403 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{(0{,}100 \text{ mol } O_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15) \text{ K}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}807 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}0900 \text{ mol } CO_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15) \text{ K}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}726 \text{ atm}$$

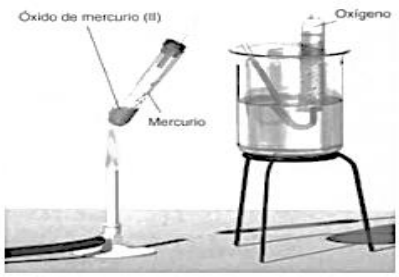
De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los componentes:

$$p_t = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{CO_2} = (0{,}403 + 0{,}807 + 0{,}726) \text{ atm} = 1{,}94 \text{ atm}$$

c) La masa molar aparente de la mezcla es:

$$M = \frac{(1{,}40 + 3{,}20 + 3{,}96) \text{ g mezcla}}{0{,}240 \text{ mol mezcla}} = 35{,}7 \text{ g mol}^{-1}$$

2.16. Para determinar el volumen molar del gas oxígeno, O_2, se mide el volumen de una masa dada del gas en unas ciertas condiciones. Para ello, se calienta una muestra de HgO sólido que se descompone en Hg y O_2. Para calcular la masa de oxígeno formado, se pesa el tubo de muestra antes y después del calentamiento, y el volumen de oxígeno formado se recoge sobre agua, según el montaje experimental de la figura adjunta.



Los datos de la experiencia son:

- **peso del tubo con HgO antes del calentamiento = 24,475 g**
- **peso del tubo con Hg y HgO sin descomponer tras el calentamiento = 24,047 g**
- **volumen de oxígeno recogido (a 734,6 Torr y 22 °C) = 347 mL**
- **presión de vapor del agua del tubo (a 22 °C) = 24,8 Torr**

Determine el volumen molar del oxígeno en condiciones normales con la información anterior.

(Extremadura 2017)

La masa de O_2 que se desprende es:

24,475 g (antes del calentamiento) – 24,047 g (tras el calentamiento) = 0,428 g

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) se obtiene la presión del gas seco:

$$p_{\text{total}} = p_{O_2} + p^{\circ}$$

El valor de presión parcial del O_2 es:

$$p_{O_2} = (734{,}6 - 24{,}8)\ \text{Torr} = 709{,}8\ \text{Torr}$$

La ecuación general de los gases ideales permite calcular el volumen ocupado por la masa de gas en condiciones normales de presión y temperatura:

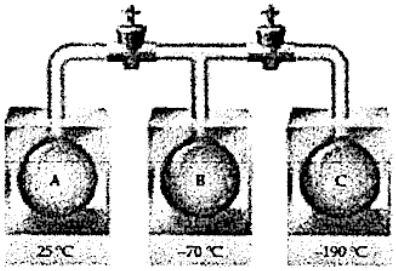
$$\frac{p_1\,V_1}{T_1} = \frac{p_2\,V_2}{T_2}$$

$$\frac{709{,}8\ \text{Torr} \cdot 347\ \text{mL}}{(22 + 273{,}15)\ \text{K}} = \frac{760\ \text{Torr} \cdot V_2}{273{,}15\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad V_2 = 300\ \text{mL}$$

Relacionando el volumen ocupado por esa masa de oxígeno con el número de moles de gas:

$$V_{\text{M}} = \frac{300\ \text{mL O}_2}{0{,}428\ \text{g O}_2} \cdot \frac{32{,}0\ \text{g O}_2}{1\ \text{mol O}_2} \cdot \frac{1\ \text{L O}_2}{10^3\ \text{mL O}_2} = 22{,}4\ \text{L mol}^{-1}$$

2.17. El aparato que se ilustra en la figura consiste en tres matraces de 1,00 L cada uno con aislante térmico (siempre están a la misma temperatura) conectados por unos conductos de volumen despreciable con llaves de paso intermedias cerradas.



El matraz A contiene una mezcla de $H_2O(g)$, $CO_2(g)$ y $N_2(g)$ a 25 °C y una presión de 564 mmHg. El matraz B está vacío y se mantiene siempre a una temperatura de −70 °C. El matraz C está vacío y se mantiene siempre a una temperatura de −190 °C.

a) Se abre la llave de paso entre A y B y se permite que el sistema alcance el equilibrio. La presión en A y B es ahora de 219 mmHg. ¿Qué especies contienen los matraces A y B?

b) ¿Cuántos moles de agua hay en el sistema?

c) Si después de alcanzado el equilibrio entre A y B se abre la llave de paso que hay entre B y C y se permite que se alcance el equilibrio, ahora la presión total de los tres matraces es de 33,5 mmHg. ¿Qué especies contienen los matraces A, B y C?

d) ¿Cuántos moles de dinitrógeno y dióxido de carbono hay en el sistema?

(Datos. El CO_2 sublima a −70 °C y el N_2 hierve a −196 °C).

(Castilla y León 2019)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de los tres gases que existen inicialmente en el matraz A (25 °C) es:

$$n_0 = (n_{H_2O} + n_{CO_2} + n_{N_2}) = \frac{564\ \text{mmHg} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 3{,}04 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

a) Si se abre la llave que conecta a los matraces A (25 °C) y B (−70 °C), el matraz A solo contiene $CO_2(g)$ y $N_2(g)$ ya que el H_2O condensa en el matraz B que contiene $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ y $N_2(g)$.

b) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 y N_2 que existen en los matraces A y B, respectivamente, es:

$$n_{\text{A}} = (n_{CO_2} + n_{N_2}) = \frac{219\ \text{mmHg} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}19 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 y N_2 que existen en el matraz B es:

$$n_{\text{B}} = (n_{CO_2} + n_{N_2}) = \frac{219\ \text{mmHg} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (-70 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}73 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

La cantidad de H_2O existente en el sistema es:

$$n_{H_2O} = (n_0 - n_A - n_B) = \left(3{,}04\cdot10^{-2} - 1{,}19\cdot10^{-2} - 1{,}73\cdot10^{-2}\right) = 1{,}09\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ H_2O$$

c) Si se abre la llave que conecta a los matraces B (–70 °C) y C (–190 °C), el matraz A contiene solo $N_2(g)$, el matraz B contiene $H_2O(l)$ y $N_2(g)$ ya que el CO_2 condensa en el matraz C que contiene $N_2(g)$ y $CO_2(s)$.

d) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de N_2 que existen en cada uno de los matraces A, B y C, respectivamente, es:

$$n_{N_2} = \frac{33{,}5\ \text{mmHg}\cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}80\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{33{,}5\ \text{mmHg}\cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(-70+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 2{,}65\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{33{,}5\ \text{mmHg}\cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(-190+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 6{,}48\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

Las cantidades de N_2 y CO_2 existentes en el sistema son, respectivamente:

$$n_{N_2} = \left(1{,}80\cdot10^{-3} + 2{,}65\cdot10^{-3} + 6{,}48\cdot10^{-3}\right) = 1{,}09\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ N_2$$

$$n_{CO_2} = \left(1{,}19\cdot10^{-2} + 1{,}73\cdot10^{-2} - 1{,}92\cdot10^{-2}\right) = 1{,}83\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2$$

2.18. Se hace estallar una mezcla de 12 cc de un hidrocarburo gaseoso y 84 cc 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 60 cc, que al tratarlo con potasa (hidróxido de potasio) se reduce a 12 cc, que es el oxígeno que no ha reaccionado.
a) Calcule el volumen de oxígeno consumido en la formación del dióxido de carbono y el volumen en la formación del agua.
b) Calcule el porcentaje de C e H del gas.
c) Indique si es saturado, etilénico o acetilénico. Justifique la respuesta.

(Galicia 2019)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del hidrocarburo problema es:

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow x\ CO_2 + \frac{y}{2}\ H_2O$$

- El gas residual llevado a la presión inicial está formado por CO_2 y O_2 (sobrante) = 60 mL
- El gas residual pasado a través de potasa que elimina CO_2 = 12 mL O_2 (sobrante)
- El CO_2 eliminado por potasa = 48 mL

<u>Balance de materia de O_2</u>

- El O_2 (consumido) = 84 mL O_2 (total) – 12 mL O_2 (sobrante) = 72 mL
- Como la reacción entre carbono y oxígeno para formar CO_2 es mol a mol, si se forman 48 mL de CO_2 en este proceso se consumen 48 mL O_2.
- El O_2 (consumido en la formación de H_2O) = 72 mL O_2 (total) – 48 mL O_2 (CO_2) = 24 mL

b) De acuerdo con la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación (1808), la relación volumétrica coincide con la relación molar y permite obtener la fórmula del compuesto:

$$\frac{48\ \text{mL}\ CO_2}{12\ \text{mL}\ C_xH_y} = \frac{x}{1} \qquad \rightarrow \qquad x = 4$$

$$\frac{72\ \text{mL}\ O_2}{48\ \text{mL}\ CO_2} = \frac{x + y/4}{x} \qquad \rightarrow \qquad y = 8$$

La fórmula molecular del hidrocarburo es C_4H_8.

La composición centesimal de este hidrocarburo es:

$$\frac{4 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_4H_8} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_8}{58{,}0 \text{ g } C_4H_8} \cdot 100 = 85{,}7 \text{ \% C}$$

$$\frac{8 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } C_4H_8} \cdot \frac{1{,}0 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_8}{58{,}0 \text{ g } C_4H_8} \cdot 100 = 14{,}3 \text{ \% H}$$

c) A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C_4H_{10}, se deduce que el compuesto debe presentar una insaturación, por tanto, se trata de un hidrocaburo etilénico.

(Problema propuesto en Galicia 1980).

3. DISOLUCIONES y PROPIEDADES COLIGATIVAS

3.1. Para determinar la concentración de una disolución de ácido nítrico de densidad 1,180 g cm^{-3}, se diluye una muestra a un volumen cinco veces mayor, se toman 10,0 cm^3 de este ácido diluido y se valoran con NaOH 0,9860 M, gastándose 11,4 cm^3 de la misma.
Calcule la concentración del ácido nítrico de partida expresada como:
a) Molaridad
b) Molalidad
c) Porcentaje en masa
d) g/L
e) Fracción molar

(Asturias 1994)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización entre HNO_3 y NaOH es:

$$HNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

a) Relacionando NaOH con HNO_3 se obtiene la concentración molar de la disolución de esta última sustancia:

$$\frac{11{,}4\ \text{cm}^3\ \text{NaOH}\ 0{,}9860\ \text{M}}{10{,}0\ \text{cm}^3\ \text{HNO}_3} \cdot \frac{0{,}9860\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{cm}^3\ \text{NaOH}\ 0{,}9860\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mmol NaOH}} = 1{,}12\ \text{M}$$

Como esta disolución se ha diluido a un volumen 5 veces superior al inicial la concentración molar de la disolución original será 5 veces superior:

$$5 \cdot 1{,}12\ \text{M} = 5{,}60\ \text{M}$$

Tomando una base de cálculo de 1,00 L de disolución original (5,60 M), las cantidades de disolución, soluto y disolvente son, respectivamente:

$$1{,}00\ \text{L HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}}{1\ \text{L HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}} \cdot \frac{1{,}180\ \text{g HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}}{1\ \text{cm}^3\ \text{HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}} = 1{,}18 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}$$

$$1{,}00\ \text{L HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M} \cdot \frac{5{,}60\ \text{mol HNO}_3}{1\ \text{L HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}} \cdot \frac{63{,}0\ \text{g HNO}_3}{1\ \text{mol HNO}_3} = 353\ \text{g HNO}_3$$

$$1{,}18 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M} - 353\ \text{g HNO}_3 = 827\ \text{g H}_2\text{O}$$

b) Molalidad:

$$\frac{353\ \text{g HNO}_3}{827\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} = 6{,}77\ \text{m}$$

c) Porcentaje en masa:

$$\frac{353\ \text{g HNO}_3}{1{,}18 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 5{,}60\ \text{M}} \cdot 100 = 29{,}9\ \%$$

d) Gramos por litro:

$$\frac{353\ \text{g HNO}_3}{1{,}00\ \text{L HNO}_3\ 5{,}620\ \text{M}} = 353\ \text{g L}^{-1}$$

e) Fracción molar:

$$\frac{353\ \text{g HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3}}{353\ \text{g HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} + 827\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol g H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}} = 0{,}109$$

3.2. Al preparar una disolución de ácido clorhídrico 1,0 M ha resultado algo diluido, pues es 0,932 M. Calcule el volumen de ácido clorhídrico de riqueza 32,14 % en masa y densidad 1,16 g mL^{-1} que es necesario añadir a 1,0 L de la disolución original para que resulte exactamente 1,0 M.
Suponer que no hay contracción de volumen al mezclar los dos ácidos.

(Canarias 1997) (Valencia 1998) (Extremadura 2000) (Baleares 2001)

▪ La cantidad de HCl que contiene la disolución mal preparada:

$$1{,}0\ \text{L HCl } 0{,}932\ \text{M} \cdot \frac{0{,}932\ \text{mol HCl}}{\text{L HCl } 0{,}932\ \text{M}} = 0{,}932\ \text{mol HCl}$$

▪ Si se añaden x mL deHCl del 32,14 % a la disolución, la cantidad de HCl que contiene es:

$$x\ \text{mL HCl } 32{,}14\ \% \cdot \frac{1{,}16\ \text{g HCl } 32{,}14\ \%}{1\ \text{mL HCl } 32{,}14\ \%} \cdot \frac{32{,}14\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl } 32{,}14\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 0{,}0102\ x\ \text{mol HCl}$$

Suponiendo que no se produce concentracción de volumen al mezclar ambas disoluciones se debe obtener una disolución de concentración 1,0 M:

$$\frac{(0{,}932 + 0{,}0102\ x)\ \text{mol HCl}}{1{,}0\ \text{L HCl } 0{,}932\ \text{M} + x\ \text{mL HCl } 32{,}14\ \% \cdot \dfrac{1\ \text{L HCl } 32{,}14\ \%}{10^3\ \text{mL HCl } 32{,}14\ \%}} = 1{,}0\ \text{M} \quad \rightarrow \quad x = 7{,}4\ \text{mL HCl } 32{,}14\ \%$$

3.3. Se dispone de 6,50 g de disolución acuosa de hidróxido de litio, LiOH, de 1,07 de densidad relativa y 0,0800 de fracción molar en LiOH.
Calcule:
a) La molalidad de la disolución.
b) La concentración en % en peso.
c) La molaridad de la misma.
d) ¿Cuántos gramos de agua habrá que añadir a la citada cantidad de disolución para que la fracción molar en LiOH sea ahora 0,0400?

(Murcia 1998) (Granada 2013)

a) Tomando como base de cálculo una cantidad de disolución tal que el número de moles de LiOH más el número de moles de H_2O sea la unidad, existirán 0,0800 mol de LiOH por cada 0,920 mol de H_2O, y las respectivas masas son:

$$\left.\begin{aligned} 0{,}0800\ \text{mol LiOH} \cdot \frac{24{,}0\ \text{g LiOH}}{1\ \text{mol LiOH}} &= 1{,}92\ \text{g LiOH} \\ 0{,}92\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} &= 16{,}6\ \text{g H}_2\text{O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad 18{,}5\ \text{g disolución}$$

Las masas de LiOH y H_2O contenidas en los 6,50 g de disolución son:

$$6{,}50\ \text{g disolución} \cdot \frac{1{,}92\ \text{g LiOH}}{18{,}5\ \text{g disolución}} = 0{,}675\ \text{g LiOH}$$

$$6{,}50\ \text{g disolución} - 0{,}675\ \text{g LiOH} = 5{,}83\ \text{g H}_2\text{O}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{0{,}675\ \text{g LiOH}}{5{,}83\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol LiOH}}{24{,}0\ \text{g LiOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} = 4{,}82\ \text{mol kg}^{-1}$$

b) La concentración de la disolución expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{0{,}675\ \text{g LiOH}}{6{,}50\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 10{,}4\ \%$$

c) La concentración molar de la disolución es:

$$\frac{0{,}675\ \text{g LiOH}}{6{,}50\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol LiOH}}{24{,}0\ \text{g LiOH}} \cdot \frac{1{,}07\ \text{g disolución}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 4{,}63\ \text{mol L}^{-1}$$

d) La nueva disolución contiene la misma cantidad de LiOH y n mol de H_2O:

$$\frac{0{,}675\ \text{g LiOH} \cdot \frac{1\ \text{mol LiOH}}{24\ \text{g LiOH}}}{0{,}675\ \text{g LiOH} \cdot \frac{1\ \text{mol LiOH}}{24\ \text{g LiOH}} + n\ \text{mol H}_2\text{O}} = 0{,}040 \qquad \rightarrow \qquad n = 0{,}675\ \text{mol H}_2\text{O}$$

$$0{,}675\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 12{,}2\ \text{g H}_2\text{O}$$

Como la disolución ya contenía 5,82 g de H_2O, la masa de esta sustancia a añadir es:

$$12{,}2\ \text{g H}_2\text{O (total)} - 5{,}83\ \text{g H}_2\text{O (inicial)} = 6{,}37\ \text{g H}_2\text{O (añadida)}$$

3.4. En 1.000 g de agua a 20 °C se disuelven 725 L de amoníaco, medidos a 20 °C y 744 mmHg. La disolución resultante tiene una densidad de 0,882 g cm^{-3}. Calcule la molaridad de la disolución y el aumento de volumen que experimenta el agua al disolver el amoníaco gaseoso.

(Canarias 1998)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NH_3 que se disuelven en el agua es:

$$n = \frac{744\ \text{mmHg} \cdot 725\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 29{,}5\ \text{mol NH}_3$$

La masa correspondiente es:

$$29{,}5\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 502\ \text{g NH}_3$$

La masa total de disolución resultante es:

$$1.000\ \text{g H}_2\text{O} + 502\ \text{g NH}_3 = 1{,}50 \cdot 10^3\ \text{g disolución}$$

El volumen ocupado por esta disolución es:

$$1{,}50 \cdot 10^3\ \text{g disolución} \cdot \frac{1\ \text{mL disolución}}{0{,}882\ \text{g disolución}} = 1{,}70 \cdot 10^3\ \text{mL disolución}$$

Considerando que el agua tiene densidad 0,998 g mL^{-1} a la temperatura de 20 °C, el volumen ocupado por 1.000 g de la misma es:

$$1.000\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mL H}_2\text{O}}{0{,}998\ \text{g H}_2\text{O}} = 1{,}00 \cdot 10^3\ \text{mL H}_2\text{O}$$

El aumento de volumen que experimenta el H_2O al disolverse el NH_3 es:

$$\Delta V = 1{,}70 \cdot 10^3\ \text{mL disolución} - 1{,}00 \cdot 10^3\ \text{mL H}_2\text{O} = 700\ \text{mL}$$

La concentración molar de la disolución resultante es:

$$\frac{29{,}5\ \text{mol NH}_3}{1{,}70 \cdot 10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 17{,}3\ \text{M}$$

3.5. Se tienen dos disoluciones acuosas de ácido clorhídrico, una con una riqueza del 36,0 % en masa y densidad 1,1791 g cm^{-3} y otra del 5,00 % en masa y densidad 1,0228 g cm^{-3}. Calcule el volumen que debe tomarse de cada una de ellas para preparar 500 cm^3 de una disolución del 15,0 % en masa con una densidad de 1,0726 g cm^{-3}.
Resuelva el problema suponiendo que los volúmenes son aditivos y suponiendo que no lo son.

(Extremadura 1998)

La masa de la disolución a preparar (15,0 %) es:

$$500 \text{ mL HCl } 15{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}0726 \text{ g HCl } 15{,}0\ \%}{1 \text{ mL HCl } 15{,}0\ \%} = 536 \text{ g HCl } 15{,}0\ \%$$

La masa de HCl contenido en dicha disolución es:

$$536 \text{ g HCl } 15{,}0\ \% \cdot \frac{15{,}0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl } 15{,}0\ \%} = 80{,}4 \text{ g HCl}$$

▪ <u>Suponiendo volúmenes aditivos</u>

La masa de HCl en V_1 mL de la disolución concentrada (36,0 %) es:

$$V_1 \text{ mL HCl } 36{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}1791 \text{ g HCl } 36{,}0\ \%}{1 \text{ mL HCl } 36{,}0\ \%} \cdot \frac{36{,}0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl } 36{,}0\ \%} = 0{,}425\ V_1 \text{ g HCl}$$

La masa de HCl en V_2 mL de la disolución diluida (5,00 %) es:

$$V_2 \text{ mL HCl } 5{,}00\ \% \cdot \frac{1{,}0228 \text{ g HCl } 5{,}00\ \%}{1 \text{ mL HCl } 5{,}00\ \%} \cdot \frac{5{,}00 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl } 5{,}0\ \%} = 0{,}0511\ V_2 \text{ g HCl}$$

Resolviendo el sistema:

$$\left.\begin{aligned} V_1 + V_2 &= 500 \\ 0{,}425\ V_1 + 0{,}0511\ V_2 &= 80{,}4 \end{aligned}\right\} \rightarrow \left\{\begin{aligned} V_1 &= 147 \text{ mL HCl } 36{,}0\% \\ V_2 &= 353 \text{ mL HCl } 5{,}00\% \end{aligned}\right.$$

▪ <u>Suponiendo volúmenes no aditivos</u>

La masa de HCl en m_1 g de la disolución concentrada (36,0 %) es:

$$m_1 \text{ g HCl } 36\ \% \cdot \frac{36{,}0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl } 36{,}0\ \%} = 0{,}360\ m_1 \text{ g HCl}$$

La masa de HCl en m_2 g de la disolución diluida (5,00 %) es:

$$m_2 \text{ g HCl } 5{,}00\ \% \cdot \frac{5{,}00 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl } 5{,}00\ \%} = 0{,}0500\ m_2 \text{ g HCl}$$

Resolviendo el sistema:

$$\left.\begin{aligned} m_1 + m_2 &= 536 \\ 0{,}360\ m_1 + 0{,}0500\ m_2 &= 80{,}4 \end{aligned}\right\} \rightarrow \left\{\begin{aligned} m_1 &= 173 \text{ g HCl } 36{,}0\% \\ m_2 &= 363 \text{ g HCl } 5{,}00\% \end{aligned}\right.$$

Los volúmenes que se deben mezclar son:

$$173 \text{ g HCl } 36{,}0\ \% \cdot \frac{1 \text{ mL HCl } 36{,}0\ \%}{1{,}1791 \text{ g HCl } 36{,}0\ \%} = 147 \text{ mL HCl } 36{,}0\ \%$$

$$363 \text{ g HCl } 5{,}00\% \cdot \frac{1 \text{ mL HCl } 5{,}00\ \%}{1{,}0228 \text{ g HCl } 5{,}00\ \%} = 355 \text{ mL HCl } 5{,}00\ \%$$

3.6. La presión de vapor de una disolución acuosa de etilenglicol, $C_2H_6O_2$, a 100 °C es igual a 0,970 atm y su densidad 1,004 g mL^{-1}. Calcule:
a) Su presión osmótica a 30 °C.
b) La temperatura de congelación.
(Dato. k_f (H_2O) = 1,86 °C kg mol^{-1}).

(Castilla y León 1998)

La presión parcial que ejerce el vapor procedente de un líquido en una mezcla, se calcula mediante la ley de Raoult (1882):

$$p = p^\circ\,(1 - x_s) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p^\circ = \text{presión de vapor del disolvente} \\ x_s = \text{fracción molar del soluto} \end{cases}$$

Los valores de la presiones permiten obtener el valor de la fracción molar del soluto:

$$0{,}970\ \text{atm} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot (1 - x_s) \quad \rightarrow \quad x_s = 0{,}0300$$

En cualquier mezcla binaria se cumple que, $(x_{\text{soluto}} + x_{\text{disolvente}}) = 1$, por tanto, si la fracción molar de soluto es 0,0300 quiere decir que la disolución está formada por 0,0300 mol de soluto y 0,970 mol de disolvente.

a) En disoluciones diluidas, la presión osmótica, π, se calcula mediante la expresión:

$$\pi = M\,R\,T \quad \rightarrow \quad \begin{cases} M = \text{concentración molar} \\ R = \text{constante de los gases} \\ T = \text{temperatura} \end{cases}$$

Para calcular la concentración molar es conveniente pasar la fracción molar a fracción másica:

$$\omega_s = \frac{0{,}0300\ \text{mol}\ C_2H_6O_2 \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_6O_2}}{0{,}0300\ \text{mol}\ C_2H_6O_2 \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_6O_2} + 0{,}970\ \text{mol}\ H_2O \cdot \dfrac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O}} = 0{,}0963$$

La concentración molar de esta disolución es:

$$\frac{0{,}0963\ \text{g}\ C_2H_6O_2}{1\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6O_2}{62{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O_2} \cdot \frac{1{,}004\ \text{g disolución}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 1{,}56\ \text{M}$$

El valor de la presión osmótica es:

$$\pi = (1{,}56\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K} = 38{,}7\ \text{atm}$$

b) La temperatura de congelación de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T = k_f\,m \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta T = \text{descenso del punto de congelación} \\ k_f = \text{constante crioscópica} \\ m = \text{concentración molal} \end{cases}$$

La concentración molal de esta disolución es:

$$\frac{0{,}0300\ \text{mol}\ C_2H_6O_2}{0{,}970\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} = 1{,}72\ \text{m}$$

El valor del descenso crioscópico es:

$$\Delta T = (1{,}86\ \text{°C kg mol}^{-1}) \cdot (1{,}72\ \text{mol kg}^{-1}) = 3{,}20\ \text{°C}$$

Considerando que el disolvente es H_2O que tiene una temperatura de congelación normal de 0,00 °C, la temperatura a la que congela la disolución es:

$$T_f = 0{,}00\ \text{°C} - \Delta T = -3{,}20\ \text{°C}$$

3.7. Se mezclan 50,0 mL de una disolución que contiene 54,6 g de sulfato de amonio en 500 mL de disolución con 75,0 mL de otra disolución 0,520 M de la misma sal. De la disolución resultante de la mezcla se toman 30,0 mL y se diluyen con agua destilada hasta obtener 100 mL de disolución final. Calcule la concentración de la disolución final expresando el resultado en concentración molar y ppm.

(Castilla y León 1998) (Castilla y León 2011)

▪ La masa de sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, contenido en la primera disolución (A) es:

$$50{,}0\ \text{mL A} \cdot \frac{54{,}6\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{500\ \text{mL A}} = 5{,}46\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4$$

▪ La masa de sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, contenido en la segunda disolución (B) es:

$$75{,}0\ \text{mL B} \cdot \frac{1\ \text{L B}}{10^3\ \text{mL B}} \cdot \frac{0{,}520\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4}{1\ \text{L B}} \cdot \frac{132{,}0\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4} = 5{,}15\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4$$

Suponiendo que no hay variación de volumen, al mezclar ambas disoluciones, la resultante (C) contiene:

$$\frac{(5{,}46 + 5{,}15)\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{(50{,}0 + 75{,}0)\ \text{mL C}} = \frac{10{,}6\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{125\ \text{mL C}}$$

▪ La masa de $(NH_4)_2SO_4$ contenido en 30 mL de disolución C es:

$$30{,}0\ \text{mL C} \cdot \frac{10{,}6\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{125\ \text{mL C}} = 2{,}55\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4$$

Si a la disolución C se le añade agua hasta 100 mL se obtiene una disolución (D) que contiene:

$$\frac{2{,}55\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{100\ \text{mL D}}$$

La concentración de esta disolución D expresada como concentración molar y ppm es:

$$\frac{2{,}55\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{100\ \text{mL D}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4}{132{,}0\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4} \cdot \frac{10^3\ \text{mL D}}{1\ \text{L D}} = 0{,}193\ \text{M}$$

$$\frac{2{,}55\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{100\ \text{mL D}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg}\ (NH_4)_2SO_4}{1\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4} \cdot \frac{10^3\ \text{mL D}}{1\ \text{L D}} = 2{,}55 \cdot 10^4\ \text{ppm}$$

3.8. Calcule la cantidad de nitrato de cobalto(II) cristalizado con seis moléculas de agua que debe añadirse a 600 g de agua para formar una disolución al 5,00 % en masa de sal anhidra y densidad 1,03 g mL^{-1}. ¿Cuál sería su molalidad? ¿Cuál sería la molaridad?

(Castilla y León 1999)

Para resolver este problema hay que tener en cuenta que la sal hidratada aporta H_2O (disolvente) a la disolución. Por lo tanto, una manera adecuada de resolver el ejercicio consiste en comenzar calculando la relación másica entre las sal anhidra, $Co(NO_3)_2$, y la sal hidratada, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:

$$\frac{1\ \text{mol}\ Co(NO_3)_2}{1\ \text{mol}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \cdot \frac{182{,}9\ \text{g}\ Co(NO_3)_2}{1\ \text{mol}\ Co(NO_3)_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{290{,}9\ \text{g}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 0{,}6287\ \frac{\text{g}\ Co(NO_3)_2}{\text{g}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

Llamando x a la masa de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ que es necesario añadir a los 600 g de agua para conseguir la concentración del 5,00 %:

$$\frac{x\ \text{g}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \cdot \frac{0{,}6287\ \text{g}\ Co(NO_3)_2}{1\ \text{g}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{x\ \text{g}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 600\ \text{g}\ H_2O} \cdot 100 = 5{,}00\ \% \quad \rightarrow \quad x = 51{,}8\ \text{g}\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución, la concentración de la misma expresada como molalidad y molaridad es:

$$\frac{5{,}00\ \text{g}\ Co(NO_3)_2}{(100 - 5{,}00)\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Co(NO_3)_2}{182{,}9\ \text{g}\ CoCo(NO_3)_2} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} = 0{,}288\ \text{mol kg}^{-1}$$

$$\frac{5{,}00\ \text{g Co(NO}_3)_2}{100\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol Co(NO}_3)_2}{182{,}9\ \text{g Co(NO}_3)_2} \cdot \frac{1{,}03\ \text{g disolución}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}282\ \text{mol L}^{-1}$$

3.9. Se dispone de 35,0 kg de una disolución que tiene la siguiente composición, fracción molar de etanol = 0,0200 y fracción molar de agua = 0,980.
a) Calcule la masa de agua que habrá que evaporar de la misma para convertirla en una disolución acuosa 2,00 m de etanol.
b) Sabiendo que la densidad de la disolución resultante es 0,987 g cm^{-3}, calcule su molaridad y su temperatura de ebullición.
(Dato. Constante ebulloscópica del agua = 0,52 °C kg mol^{-1}).

(Castilla y León 2000)

a) Dadas las fracciones molares de los componentes de la disolución se pueden calcular la razón y la fracción másica de la misma:

$$\frac{0{,}0200\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{0{,}980\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} = \frac{0{,}920\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{17{,}6\ \text{g H}_2\text{O}} \rightarrow \frac{0{,}920\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{18{,}5\ \text{g disolución}}$$

Las masas de C_2H_5OH y de H_2O contenidas en los 35,0 kg de disolución son:

$$35{,}0\ \text{kg disolución} \cdot \frac{10^3\ \text{g disolución}}{1\ \text{kg disolución}} \cdot \frac{0{,}920\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{18{,}5\ \text{g disolución}} = 1{,}74 \cdot 10^3\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$35{,}0\ \text{kg disolución} - 1{,}74 \cdot 10^3\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1\ \text{kg C}_2\text{H}_5\text{OH}}{10^3\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 33{,}3\ \text{kg H}_2\text{O}$$

Llamando x a los kg de H_2O a evaporar de la disolución anterior para que sea 2,00 molal:

$$2{,}00 = \frac{1{,}74 \cdot 10^3\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{(33{,}3 - x)\ \text{kg H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \qquad \rightarrow \qquad x = 14{,}4\ \text{kg H}_2\text{O}$$

b) Si de la disolución anterior se han evaporado 14,4 kg de H_2O quedan (35,0 − 14,4) kg = 20,6 kg de disolución que contienen $1{,}74 \cdot 10^3$ g de C_2H_5OH.

La concentración molar de la disolución es:

$$\frac{1{,}74 \cdot 10^3\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{20{,}6\ \text{kg dis.}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1\ \text{kg dis.}}{10^3\ \text{g dis.}} \cdot \frac{1\ \text{kg dis.}}{10^3\ \text{g dis.}} \cdot \frac{0{,}987\ \text{g dis.}}{1\ \text{cm}^3\ \text{dis.}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{dis.}}{1\ \text{L dis.}} = 1{,}81\ \text{M}$$

La temperatura de ebullición de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T = k_e\, m \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta T = \text{aumento del punto de ebullición} \\ k_e = \text{constante ebulloscópica} \\ m = \text{concentración molal} \end{cases}$$

El valor del aumento del punto de ebullición es:

$$\Delta T = (0{,}52\ \text{°C kg mol}^{-1}) \cdot (2{,}00\ \text{mol kg}^{-1}) = 1{,}0\ \text{°C}$$

Considerando que el disolvente es H_2O que tiene una temperatura de ebullición normal de 100 °C, la temperatura a la que hierve la disolución es:

$$T_e = 100\ \text{°C} + \Delta T = 101\ \text{°C}$$

3.10. Se dispone de una disolución (A) de ácido clorhídrico del 36,0 % en peso y densidad 1,18 g cm^{-3}.
a) Calcule el volumen que hay que añadir de esta disolución a 1,00 L de otra disolución de ácido clorhídrico del 12,0 % en peso y densidad 1,06 g cm^{-3} para que la disolución resultante sea exactamente del 25 % en peso.
b) ¿Qué volumen de disolución A hay que añadir a 500 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,92 M para que la nueva disolución resulte exactamente 1,00 M?
c) ¿Qué volumen de la disolución A se necesita para neutralizar 50 mL de una disolución de hidróxido de sodio que contiene 100 g L^{-1}?

(Murcia 2000) (Cantabria 2015) (Málaga 2018)

a) Llamando B a la disolución de HCl (12,0 %), la masa de 1 L de esta disolución y la cantidad de HCl que contiene:

$$1{,}00\ \text{L B} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{B}}{1\ \text{L B}} \cdot \frac{1{,}06\ \text{g B}}{1\ \text{cm}^3\ \text{B}} = 1{,}06 \cdot 10^3\ \text{g B}$$

$$1{,}06 \cdot 10^3\ \text{g B} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g B}} = 127\ \text{g HCl}$$

Las masas de disolución y HCl correspondientes a x cm^3 de disolución A son:

$$x\ \text{cm}^3\ \text{A} \cdot \frac{1{,}18\ \text{g A}}{1\ \text{cm}^3\ \text{A}} = 1{,}18\ x\ \text{g A}$$

$$1{,}18\ x\ \text{A} \cdot \frac{36{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g A}} = 0{,}425\ x\ \text{g HCl}$$

Si se mezclan x cm^3 de A con 1,00 L de B y se consideran los volúmenes aditivos, se obtiene una disolución C de concentración 25,0 % en masa:

$$\frac{(127 + 0{,}425\ x)\ \text{g HCl}}{(1{,}06 \cdot 10^3 + 1{,}18\ x)\ \text{g C}} \cdot 100 = 25{,}0\ \% \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}06 \cdot 10^3\ \text{cm}^3\ \text{A}$$

b) La cantidad de HCl contenido en 500 mL disolución de HCl 0,92 M es:

$$500\ \text{mL HCl 0,92 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,92 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,92 M}} \cdot \frac{0{,}92\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,92 M}} = 0{,}46\ \text{mol HCl}$$

La cantidad de HCl contenido en y mL de disolución A es:

$$y\ \text{mL A} \cdot \frac{1{,}18\ \text{g A}}{1\ \text{mL A}} \cdot \frac{36{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g A}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 1{,}16 \cdot 10^{-2}\ y\ \text{mol HCl}$$

Suponiendo volúmenes aditivos, al mezclar ambas disoluciones se debe obtener una disolución de concentración 1,0 M:

$$\frac{(0{,}46 + 1{,}16 \cdot 10^{-2}\ y)\ \text{mol HCl}}{500\ \text{mL HCl 0,92 M} + y\ \text{mL A}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 1{,}0\ \text{M} \quad \rightarrow \quad y = 3{,}8\ \text{mL A}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización entre HCl y NaOH es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de NaOH contenido en 50 mL de disolución de NaOH de concentración 100 g L^{-1} es:

$$50\ \text{mL NaOH 100 g L}^{-1} \cdot \frac{1\ \text{L NaOH 100 g L}^{-1}}{10^3\ \text{mL NaOH 100 g L}^{-1}} \cdot \frac{100\ \text{g NaOH}}{1\ \text{L NaOH 100 g L}^{-1}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} = 0{,}13\ \text{mol NaOH}$$

Relacionando NaOH con la disolución A:

$$0{,}13\ \text{mol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 36,0 \%}}{1{,}16 \cdot 10^{-2}\ \text{mol HCl}} = 11\ \text{mL HCl 36,0 \%}$$

3.11. ¿Cuál es la molalidad de una disolución acuosa en la que la fracción molar del soluto es 0,10?

(Canarias 2000)

En cualquier mezcla binaria se cumple que, $(x_{\text{soluto}} + x_{\text{disolvente}}) = 1$, por tanto, tomando como base de cálculo una cantidad de disolución que contenga 0,10 mol de soluto, también contendrá 0,90 mol de H_2O.

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{0{,}10 \text{ mol soluto}}{0{,}90 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O} \cdot \frac{10^3 \text{ g } H_2O}{1 \text{ kg } H_2O} = 6{,}2 \text{ mol kg}^{-1}$$

3.12. Un ácido sulfúrico concentrado tiene una densidad de 1,81 g cm^{-3} y es del 91 % en masa de ácido puro. Calcule el volumen de esta disolución concentrada que se debe tomar para preparar 500 cm^3 de disolución 0,50 M.

(Canarias 2000)

La masa de H_2SO_4 que se necesita para preparar la disolución 0,50 M es:

$$500 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ } 0{,}50 \text{ M} \cdot \frac{0{,}50 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ L } H_2SO_4 \text{ } 0{,}50 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ L } H_2SO_4 \text{ } 0{,}50 \text{ M}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ } 0{,}50 \text{ M}} \cdot \frac{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 25 \text{ g } H_2SO_4$$

Como se dispone de H_2SO_4 concentrado de riqueza 91 % en masa y densidad 1,81 g cm^{-3}:

$$25 \text{ g } H_2SO_4 \cdot \frac{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ } 91 \%}{91 \text{ } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ } 91 \%}{1{,}81 \text{ g } H_2SO_4 \text{ } 91 \%} = 15 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ } 91 \%$$

3.13. A diferencia del agua, que reacciona violentamente con los metales alcalinos, el amoníaco líquido se combina con ellos formando disoluciones de intenso color azul. Suponiendo que se tienen 1.707 g de una disolución de sodio en amoníaco líquido, siendo la fracción molar del metal 0,0937, ¿cuántos gramos de amoníaco se deberían evaporar si se necesita que la fracción molar aumente a 0,1325?

(Extremadura 2001) (Castilla y León 2001)

En cualquier mezcla binaria se cumple que, $(x_{\text{soluto}} + x_{\text{disolvente}}) = 1$, por tanto, una disolución que tiene fracción molar 0,0937 para uno de sus componentes, la fracción molar del otro es, (1 – 0,0937) = 0,906.

Convirtiendo la razón molar en razón másica y fracción másica:

$$\frac{0{,}0937 \text{ mol Na}}{0{,}906 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{23{,}0 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} = \frac{0{,}140 \text{ g Na}}{\text{g } NH_3} \quad \rightarrow \quad \frac{0{,}140 \text{ g Na}}{1{,}14 \text{ g disolución}}$$

Las masas de Na y NH_3 contenidas en 1.707 g de la disolución anterior son:

$$1.707 \text{ g disolución} \cdot \frac{0{,}140 \text{ g Na}}{1{,}14 \text{ g disolución}} = 210 \text{ g Na}$$

$$1.707 \text{ g disolución} - 210 \text{ g Na} = 1{,}50 \cdot 10^3 \text{ g } NH_3$$

Una disolución que tiene fracción molar 0,1325 para uno de sus componentes, para el otro la fracción molar es, (1 – 0,1325) = 0,8675.

Convirtiendo la razón molar en razón másica:

$$\frac{0{,}1325 \text{ mol Na}}{0{,}8675 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{23{,}0 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} = \frac{0{,}2066 \text{ g Na}}{\text{g } NH_3}$$

Si la disolución dada contiene 210 g de Na y lo que se evapora es NH_3, la masa de este necesaria para obtener la disolución resultante es:

$$210 \text{ g Na} \cdot \frac{1 \text{ g } NH_3}{0{,}2066 \text{ g Na}} = 1{,}02 \cdot 10^3 \text{ g } NH_3$$

La masa de NH_3 a evaporar es:

$$1{,}50\cdot10^3 \text{ g NH}_3 \text{ (inicial)} - 1{,}02\cdot10^3 \text{ g NH}_3 \text{ (final)} = 480 \text{ g NH}_3$$

3.14. La concentración una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se expresa usualmente de la forma "agua oxigenada de x volúmenes". Esto quiere decir que una determinada cantidad de disolución puede producir x veces su volumen de oxígeno gaseoso en condiciones normales. El oxígeno proviene de la disociación del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.
a) ¿Cuál es la molaridad en H_2O_2 de un agua oxigenada de 8 volúmenes?
b) Proponga una estructura molecular para el H_2O_2, justificando su geometría en función de la naturaleza de sus enlaces.

(Extremadura 2001)

a) La expresión 8 volúmenes quiere decir que produce:

$$\frac{8 \text{ mL O}_2}{\text{mL disolución H}_2\text{O}_2}$$

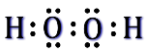
La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición del H_2O_2 es:

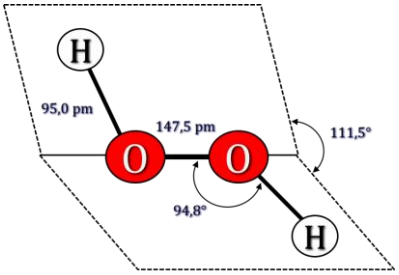
$$2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Relacionando O_2 con H_2O_2:

$$\frac{8 \text{ mL O}_2}{\text{mL disolución H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mmol O}_2}{22{,}4 \text{ mL O}_2} \cdot \frac{2 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mmol O}_2} = 0{,}7 \text{ M}$$

b) La estructura de Lewis del H_2O_2 es:





Según el modelo RPECV se trata una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que la disposición es tetraédrica respecto a cada átomo de oxígeno y la geometría es, como llaman algunos autores, con "forma de libro".

3.15. Un vaso A contiene 1,68 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 20,0 g de agua; otro vaso B contiene 2,45 g de una sustancia X, no electrólito y no volátil en 24,0 g de agua. Los vasos se colocan juntos en un recipiente vacío y se espera. Al cabo de un cierto tiempo se encuentra que la masa total del vaso A es 24,9 g. Calcule la masa molecular de la sustancia X.

(Castilla y León 2001)

Al introducir ambas disoluciones en un recipiente vacío se produce el paso de H_2O del vaso B al A hasta que en ambas disoluciones las presiones parciales que ejerce el vapor procedente del H_2O son iguales. La masa de H_2O transferida es:

$$m_{H_2O} = [24{,}9 - (20{,}0 + 1{,}68)] \text{ g} = 3{,}22 \text{ g}$$

La presión parcial que ejerce el vapor procedente de un líquido en una mezcla, se calcula mediante la ley de Raoult (1882):

$$p = p^\circ\,(1 - x_s) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p^\circ = \text{presión de vapor del disolvente} \\ x_s = \text{fracción molar del soluto} \end{cases}$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que:

$$p_A = p_B \quad \rightarrow \quad p^\circ\,(1 - x_{C_{12}H_{22}O_{11}}) = p^\circ\,(1 - x_X)$$

Las masas de soluto y disovente en ambos vasos son:

$$\text{A} \rightarrow \begin{cases} m_{H_2O} = (20{,}0 + 3{,}22)\ \text{g} = 23{,}22\ \text{g} \\ m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 1{,}68 \end{cases} \qquad \text{B} \rightarrow \begin{cases} m_{H_2O} = (24{,}9 - 3{,}22)\ \text{g} = 20{,}8\ \text{g} \\ m_X = 2{,}45\ \text{g} \end{cases}$$

Las fracciones molares de los solutos en las dos disoluciones son:

$$x_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{1{,}68\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}}}{1{,}68\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}} + 23{,}22\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18\ \text{g}\ H_2O}} = 0{,}996$$

$$x_X = \frac{2{,}45\ \text{g}\ X \cdot \frac{1\ \text{mol}\ X}{M\ \text{g}\ X}}{2{,}45\ \text{g}\ X \cdot \frac{1\ \text{mol}\ X}{M\ \text{g}\ X} + 20{,}78\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}}$$

de donde se obtiene que el valor de la masa molar del soluto desconocido es:

$$(1 - 0{,}996) = \frac{2{,}45\ \text{g}\ X \cdot \frac{1\ \text{mol}\ X}{M\ \text{g}\ X}}{2{,}45\ \text{g}\ X \cdot \frac{1\ \text{mol}\ X}{M\ \text{g}\ X} + 20{,}8\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}} \quad \rightarrow \quad M = 528\ \text{g mol}^{-1}$$

3.16. La legislación medioambiental establece los siguientes límites para las concentraciones de iones de metales pesados en los vertidos de aguas residuales:

cadmio < 0,050 ppm aluminio < 0,50 ppm.

Un laboratorio de análisis de metales pesados genera como residuo una disolución acuosa que es 1,00·10^{-5} M en nitrato de aluminio y 1,00·10^{-5} M en nitrato de cadmio. Calcule:

a) El contenido de los iones Al^{3+} y Cd^{2+} de dicha disolución expresados en mg L^{-1}.

b) El volumen de agua pura que debe mezclarse con cada litro de esta disolución para que el vertido cumpla la legislación vigente.

(Castilla y León 2002) (Granada 2016)

a) Por tratarse de disoluciones acuosas diluidas se puede considerar la concentración en ppm como mg soluto/L agua.

▪ La concentración de Al^{3+} de la disolución, expresada en mg L^{-1}, es:

$$\frac{1{,}00 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}\ Al(NO_3)_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Al^{3+}}{1\ \text{mol}\ Al(NO_3)_3} \cdot \frac{27{,}0\ \text{g}\ Al^{3+}}{1\ \text{mol}\ Al^{3+}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg}\ Al^{3+}}{1\ \text{g}\ Al^{3+}} = 0{,}270\ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \rightarrow 0{,}270\ \text{ppm}$$

El valor 0,27 ppm < 0,50 ppm, valor máximo permitido por la legislación, por tanto, respecto al Al^{3+} se puede realizar el vertido sin problemas.

▪ La concentración de Cd^{2+}, expresada en ppm, de la disolución es:

$$\frac{1{,}00 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}\ Cd(NO_3)_2}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cd^{2+}}{1\ \text{mol}\ Cd(NO_3)_2} \cdot \frac{112{,}4\ \text{g}\ Cd^{2+}}{1\ \text{mol}\ Cd^{2+}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg}\ Cd^{2+}}{1\ \text{g}\ Cd^{2+}} = 1{,}12\ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \rightarrow 1{,}12\ \text{ppm}$$

Respecto al Cd^{2+}, el valor 1,12 ppm > 0,050 ppm, valor máximo permitido por la legislación, por tanto, es necesario diluir el residuo para poder realizar el vertido del agua contaminada.

b) Considerando volúmenes aditivos, y llamando V al volumen de agua, en litros, a añadir para conseguir la concentración permitida en el caso del Cd^{2+}:

$$\frac{1{,}12\ \text{mg}\ Cd^{2+}}{(1 + V)\ \text{L disolución}} = 0{,}050\ \frac{\text{mg}\ Cd^{2+}}{\text{L disolución}} \quad \rightarrow \quad V = 21\ \text{L}\ H_2O$$

3.17. Se necesita 1,00 L de un cierto ácido sulfúrico para reaccionar totalmente con 1,00 kg de carbonato de sodio anhidro. Calcule la molaridad de este ácido y cómo podría prepararse por dilución a partir de otro ácido sulfúrico concentrado con una densidad de 1,830 g mL^{-1} y que contiene 93,64 % de H_2SO_4.

(Baleares 2002)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre Na_2CO_3 y H_2SO_4 es:

$$Na_2CO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando Na_2CO_3 y H_2SO_4:

$$1\ \text{kg}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{kg}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} = 9{,}43\ \text{mol}\ H_2SO_4$$

La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{9{,}43\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1{,}00\ \text{L disolución}} = 9{,}43\ \text{M}$$

Como se dispone de H_2SO_4 de riqueza 93,64 %, la masa necesaria para preparar la disolución es:

$$9{,}43\ \text{mol}\ H_2SO_4 \cdot \frac{98{,}1\ \text{g}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol}\ H_2SO_4} \cdot \frac{100\ \text{g}\ H_2SO_4\ 93{,}64\ \%}{93{,}64\ \text{g}\ H_2SO_4} = 987\ \text{g}\ H_2SO_4\ 93{,}64\ \%$$

El procedimiento experimental es:

- Se pesan 987 g de H_2SO_4 del 93,64 %.
- Se introduce un poco de agua en un matraz aforado de un litro.
- Se añaden lentamente los 987 g de H_2SO_4 del 93,64 % a la vez que se agita con cuidado la mezcla.
- El proceso de disolución del ácido sulfúrico en agua es fuertemente exotérmico, por lo que una vez que la mezcla se haya enfriado, se completa con agua hasta obtener 1 L de disolución.

También se podría haber calculado el volumen correspondiente a los 987 g de H_2SO_4 del 93,64 % a añadir:

$$987\ \text{g}\ H_2SO_4\ 93{,}64\ \% \cdot \frac{1\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 93{,}64\ \%}{1{,}830\ \text{g}\ H_2SO_4\ 93{,}64\ \%} = 539\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 93{,}64\ \%$$

pero en el laboratorio resulta más problemático medir ese volumen de disolución con una probeta que medir la masa de la misma con una balanza.

3.18. Se desean preparar 30,0 g de una disolución al 60,0 % en peso de etanol. Para ello, se parte de una disolución acuosa de etanol al 96,0 % en volumen y de agua destilada. A la temperatura de trabajo, la densidad de la disolución de etanol al 96,0 % es 0,810 g mL^{-1} y la densidad del agua 1,000 g mL^{-1}.
¿Qué volumen de ambas sustancias se tiene que mezclar para preparar la disolución?
Calcule también la fracción molar del etanol en la disolución obtenida.
(Dato. Densidad del etanol absoluto = 0,790 g mL^{-1}).

(Murcia 2004)

Las masas de etanol, C_2H_5OH, y de agua contenidas en 30,0 g de disolución de etanol al 60,0 % en peso son:

$$30{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 60{,}0\ \% \cdot \frac{60{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH}{100\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 60{,}0\ \%} = 18{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH$$

$$30{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 60{,}0\ \% - 18{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH = 12{,}0\ \text{g}\ H_2O$$

Relacionando el etanol absoluto (100 %) con la disolución del 96,0 % en volumen:

$$18{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH \cdot \frac{1\ \text{mL}\ C_2H_5OH}{0{,}790\ \text{mL}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{100\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \%}{96{,}0\ \text{mL}\ C_2H_5OH} = 23{,}7\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \%$$

El volumen de agua a añadir considerando una densidad de 1,000 g mL^{-1} es:

$$23{,}7\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \% \cdot \frac{0{,}810\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \%}{1\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \%} = 19{,}2\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \%$$

$$30{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 60{,}0\ \% - 19{,}2\ \text{g}\ C_2H_5OH\ 96{,}0\ \% = 10{,}8\ \text{g}\ H_2O \quad \rightarrow \quad 10{,}8\ \text{mL}\ H_2O$$

La fracción molar de etanol de la disolución obtenida es:

$$x = \frac{18{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH}}{18{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH} + 12{,}0\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}} = 0{,}370$$

3.19. En la fabricación de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo, ahora en desuso, se obtiene un ácido sulfúrico con una riqueza del 63,66 % en masa. Calcule la cantidad de agua que se debe evaporar, por kg de mezcla inicial, para concentrar dicho ácido hasta un 75,0 % en masa de riqueza.

(Castilla y León 2004)

La masa de H_2SO_4 contenida en 1,00 kg de disolución de riqueza 63,66 % es:

$$1{,}00\ \text{kg}\ H_2SO_4\ 63{,}66\ \% \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2SO_4\ 63{,}66\ \%}{1\ \text{kg}\ H_2SO_4\ 63{,}66\ \%} \cdot \frac{63{,}66\ \text{g}\ H_2SO_4}{100\ \text{g}\ H_2SO_4\ 63{,}66\ \%} = 637\ \text{g}\ H_2SO_4$$

Llamando x a la masa de H_2O que se debe evaporar de la disolución anterior para tener una riqueza del 75,0 %:

$$\frac{637\ \text{g}\ H_2SO_4}{(1.000 - x)\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 75{,}0\ \% \quad \rightarrow \quad x = 151\ \text{g}\ H_2O$$

3.20. Al preparar una disolución al 50,0 % de hidróxido de potasio partiendo de un producto comercial con un 90,0 % de riqueza, se agregó un exceso de agua, resultando una lejía del 45,0 %. ¿Cuánto producto comercial debe añadirse a 200 g de esta disolución para tener la concentración deseada?

(Galicia 2004)

La masa de KOH contenida en 200 g de disolución de KOH al 45,0 % en masa es:

$$200\ \text{g KOH}\ 45{,}0\ \% \cdot \frac{45{,}0\ \text{g KOH}}{100\ \text{g KOH}\ 45{,}0\ \%} = 90{,}0\ \text{g KOH}$$

La masa de KOH contenida en x g de disolución de KOH al 60,0 % en masa es:

$$x\ \text{g KOH}\ 60{,}0\ \% \cdot \frac{60{,}0\ \text{g KOH}}{100\ \text{g KOH}\ 60{,}0\ \%} = 0{,}600\ x\ \text{g KOH}$$

Al mezclar ambas disoluciones se puede obtener una cuya concentración sea del 50,0 % en masa:

$$\frac{(90{,}0 + 0{,}600\ x)\ \text{g KOH}}{(x + 200)\ \text{g KOH}\ 50\ \%} \cdot 100 = 50{,}0\ \% \quad \rightarrow \quad x = 100\ \text{g KOH}\ 60{,}0\ \%$$

3.21. Se prepara una disolución mezclando 30 mL de agua, de densidad 1.000 kg m^{-3} y 40 mL de acetona de densidad 0,60 g cm^{-3}. Sabiendo que la densidad de la disolución resultante es igual a 0,90 kg L^{-1} calcule la concentración de acetona expresada como % en masa y molaridad.

(Baleares 2005) (Valencia 2007) (Granada 2017)

Las masas de H_2O y de C_3H_6O que se mezclan son:

$$30\ \text{mL}\ H_2O \cdot \frac{1.000\ \text{kg}\ H_2O}{1\ \text{m}^3\ H_2O} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ H_2O}{10^6\ \text{mL}\ H_2O} = 30\ \text{g}\ H_2O$$

$$40\ \text{mL}\ C_3H_6O \cdot \frac{0{,}60\ \text{g}\ C_3H_6O}{1\ \text{mL}\ C_3H_6O} = 24\ \text{g}\ C_3H_6O$$

La concentración de la disolución expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{24\ \text{g}\ C_3H_6O}{(24+30)\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 44\ \%\ C_3H_6O$$

La concentración molar de la disolución es:

$$\frac{24\ \text{g}\ C_3H_6O}{(24+30)\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_6O}{58{,}0\ \text{g}\ C_3H_6O} \cdot \frac{10^3\ \text{g disolución}}{1\ \text{kg disolución}} \cdot \frac{0{,}90\ \text{kg disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 6{,}9\ \text{mol L}^{-1}$$

3.22. Calcule el volumen de ácido sulfúrico comercial (ρ = 1,8 g cm^{-3} y riqueza 90 % en masa) que se necesita para preparar 500 cm^3 de una disolución de ácido sulfúrico 0,10 M.

(Canarias 2006) (Valencia 2015)

La masa de H_2SO_4 que se necesita para preparar la disolución 0,10 M es:

$$500\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}}{10^3\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{L}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{98{,}1\ \text{g}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol}\ H_2SO_4} = 4{,}9\ \text{g}\ H_2SO_4$$

Como se dispone de H_2SO_4 comercial de riqueza 90 % y ρ = 1,8 g cm^{-3}, el volumen que se necesita es:

$$4{,}9\ \text{g}\ H_2SO_4 \cdot \frac{100\ \text{g}\ H_2SO_4\ 90\ \%}{90\ \text{g}\ H_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 90\ \%}{1{,}8\ \text{g}\ H_2SO_4\ 90\ \%} = 3{,}0\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 90\ \%$$

(En Valencia 2015 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

3.23. Calcule los gramos de soluto que es preciso añadir a 400 mL de una disolución de riqueza 30,0 % y densidad 1,32 g mL^{-1} para convertirla en otra del 40,0 %.

(Baleares 2006)

Las masas de disolución y de soluto de 400 mL de una disolución de riqueza 30 % son, respectivamente:

$$400\ \text{mL disolución 30,0 \%} \cdot \frac{1{,}32\ \text{g disolución 30,0 \%}}{1\ \text{mL disolución 30,0 \%}} = 528\ \text{g disolución 30,0 \%}$$

$$528\ \text{g disolución 30,0 \%} \cdot \frac{30{,}0\ \text{g soluto}}{100\ \text{g disolución 30,0 \%}} = 158\ \text{g soluto}$$

Llamando x a masa de soluto a añadir a la disolución anterior para que la concentración aumente hasta el 40 %:

$$\frac{(158+x)\ \text{g soluto}}{(528+x)\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 40\ \% \qquad \rightarrow \qquad x = 88{,}7\ \text{g soluto}$$

3.24. La cerveza que se consume corrientemente tiene un 3,5 % de contenido en alcohol etílico, C_2H_5OH. Calcule la masa de alcohol presente en una botella que contiene 330 mL ("un tercio") de cerveza suponiendo que la densidad de esta es igual a 1,00 g mL^{-1}.

(Baleares 2007)

Considerando que el dato del porcentaje es en masa, la cantidad de C_2H_5OH contenida en un botellín de cerveza de 330 mL es:

$$330\ \text{mL cerveza} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g cerveza}}{1\ \text{mL cerveza}} \cdot \frac{3{,}5\ \text{g}\ C_2H_5OH}{100\ \text{g cerveza}} = 12\ \text{g}\ C_2H_5OH$$

3.25. Cierta empresa fabrica baterías para automóviles y necesita preparar 4.500 L diarios de ácido sulfúrico del 34,0 % de riqueza en peso (densidad 1,25 g mL^{-1}). ¿Cuántos litros de ácido sulfúrico concentrado (98,0 % de riqueza en peso, densidad 1,844 g mL^{-1}) se requerirán para cubrir las necesidades diarias de las empresa?

(Preselección Valencia 2008)

La masa de disolución del 34,0 % que se necesita es:

$$4.500\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \% \cdot \frac{10^3\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \%}{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \%} \cdot \frac{1{,}25\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \%}{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \%} = 5{,}63 \cdot 10^6\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \%$$

La masa de H_2SO_4 que contiene es:

$$5{,}63 \cdot 10^6\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \% \cdot \frac{34{,}0\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 34{,}0\ \%} = 1{,}91 \cdot 10^6\ \text{g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de disolución del 98 %:

$$1{,}91 \cdot 10^6\ \text{g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%}{98{,}0\ \text{g H}_2\text{SO}_4} = 1{,}95 \cdot 10^6\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%$$

El volumen de disolución del 98,0 % correspondiente es:

$$1{,}95 \cdot 10^6\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \% \cdot \frac{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%}{1{,}844\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%}{10^3\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%} = 1{,}06 \cdot 10^3\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 98{,}0\ \%$$

3.26. A partir de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 g mL^{-1} y 36 % en peso, se quiere preparar 500 mL de una disolución 0,500 M y posteriormente 100 mL de una disolución 0,100 M a partir de la anterior. Indique los cálculos necesarios y el procedimiento a seguir.
Calcule el número de gramos de hidrógeno que hay en los últimos 100 mL de disolución, incluyendo los procedentes de agua.

(Murcia 2009)

▪ La masa de HCl que se necesita para preparar 500 mL de disolución de HCl 0,500 M es:

$$500\ \text{mL HCl 0,50 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,50 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,50 M}} \cdot \frac{0{,}500\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,50 M}} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 9{,}13\ \text{g HCl}$$

Como se dispone de HCl comercial de riqueza 36 % y $\rho = 1{,}18$ g mL^{-1}, el volumen a medir es:

$$9{,}13\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 36 \%}}{36\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 36 \%}}{1{,}18\ \text{g HCl 36 \%}} = 22\ \text{mL HCl 36 \%}$$

El procedimiento experimental es:

- Se llena con agua destilada hasta su mitad un matraz aforado 500 mL.
- Se miden con una pipeta 22 mL de HCl de riqueza 36 % y se introducen en el matraz aforado.
- Se agita la mezcla y se completa con agua hasta llegar el aforo, cuidando de añadir la última porción de agua con un cuentagotas.

▪ El volumen de HCl 0,500 M que se necesita para preparar 100 mL de disolución de HCl 0,100 M es:

$$100\ \text{mL HCl 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 0,500 M}}{0{,}500\ \text{mmol HCl}} = 20{,}0\ \text{mL HCl 0,500 M}$$

El procedimiento experimental es:

- Se llena con agua destilada hasta su mitad un matraz aforado 100 mL.
- Se miden con la pipeta 20,0 mL de disolución de HCl 0,500 M y se introducen en el matraz aforado.
- Se agita la mezcla y se completa con agua hasta llegar el aforo, cuidando de añadir la última porción de agua con un cuentagotas.

La masa de H contenida en el HCl añadido es:

$$100\ \text{mL HCl 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} = 0{,}0100\ \text{g H}$$

Como la disolución 0,100 M contiene poco soluto se puede suponer que su densidad es 1,0 g mL^{-1}, con lo que la masa de H_2O contenida en los 100 mL de disolución 0,100 M es:

$$100\ \text{g HCl 0,10 M} - \left(0{,}0100\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}}\right) = 99{,}6\ \text{g H}_2\text{O}$$

$$99{,}6\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} = 11{,}1\ \text{g H}$$

La masa total de H contenida en la disolución es:

$$0{,}0100\ \text{g H} + 11{,}1\ \text{g H} = 11{,}1\ \text{g H}$$

3.27. El etilenglicol, CH_2OHCH_2OH, o simplemente glicol, es un líquido de densidad 1,115 g cm^{-3} que se utiliza como disolvente y anticongelante. ¿Qué volumen de esta sustancia es necesario disolver para preparar 750 mL de una disolución de glicol 0,250 M?

(Baleares 2009)

La cantidad de glicol (CH_2OHCH_2OH) contenido en la disolución 0,250 M es:

$$750\ \text{mL glicol 0,250 M} \cdot \frac{1\ \text{L glicol 0,250 M}}{10^3\ \text{mL glicol 0,250 M}} \cdot \frac{0{,}250\ \text{mol glicol}}{1\ \text{L glicol 0,250 M}} = 0{,}188\ \text{mol glicol}$$

El volumen de glicol es:

$$0{,}188\ \text{mol glicol} \cdot \frac{62{,}0\ \text{g glicol}}{1\ \text{mol glicol}} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{glicol}}{1{,}115\ \text{g glicol}} = 10{,}5\ \text{cm}^3\ \text{glicol}$$

3.28. Una disolución de ácido nítrico tiene una densidad de 1,124 g mL^{-1} y 20,69 % (p/p_T) de riqueza. Se toman 40,0 mL de dicha disolución y se diluyen con agua a 15 °C (ρ = 1 g mL^{-1}) hasta un volumen final de 250 mL. ¿Cuál es la concentración en g L^{-1} de la disolución diluida?

(Córdoba 2010)

La masa de HNO_3 contenida en la disolución de riqueza 20,69 % es:

$$40{,}0\ \text{mL HNO}_3\ 20{,}69\ \% \cdot \frac{1{,}124\ \text{g HNO}_3\ 20{,}69\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 20{,}69\ \%} \cdot \frac{20{,}69\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g HNO}_3\ 20{,}69\ \%} = 9{,}30\ \text{g HNO}_3$$

La concentración de la disolución es:

$$\frac{9{,}30\ \text{g HNO}_3}{250\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 37{,}2\ \text{g L}^{-1}$$

3.29. El término "proof" que aparece en las botellas de bebidas alcohólicas se define como el doble del porcentaje en volumen de etanol puro en la disolución. Así, una disolución del 95 % (V/V) de etanol, CH_3CH_2OH, es 190 proof. ¿Cuál es la molaridad de una disolución que sea 92 "proof"?
(Datos. Densidades (g cm^{-3}): etanol = 0,80; agua = 1,0).

(Valencia 2011)

Tomando como base de cálculo 100 mL de bebida alcohólica 92 "proof", es decir, con una concentración del 46 % en volumen de etanol, y aplicando el concepto de molaridad:

$$\frac{46\ \text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{100\ \text{mL bebida}} \cdot \frac{0{,}80\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{\text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL bebida}}{1\ \text{L bebida}} = 8{,}0\ \text{mol L}^{-1}$$

3.30. a) Calcule la molaridad, molalidad y fracción molar de un vinagre que contiene un 5,0 % de ácido acético, CH_3COOH, siendo su densidad = 1,005 g mL^{-1}.
b) ¿Qué volumen de este ácido se debe tomar para preparar 250 mL de disolución 0,10 M?

(Granada 2012)

a) Tomando una base de cálculo de 100 g de vinagre y aplicando los conceptos de molaridad, molalidad y fracción molar:

$$\frac{5{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}}{100\ \text{g vinagre}} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{60{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{1{,}005\ \text{g vinagre}}{1\ \text{mL vinagre}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL vinagre}}{1\ \text{L vinagre}} = 0{,}84\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{5{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}}{95{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{60{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} = 0{,}88\ \text{mol kg}^{-1}$$

$$\frac{5{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{60{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}}}{5{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{60{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}} + 95{,}0\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol g H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}} = 0{,}016$$

b) Considerando que el vinagre solo contiene ácido acético y agua, el volumen de este que se necesita para preparar la disolución es:

$$250\ \text{mL CH}_3\text{COOH 0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}}{1\ \text{mL CH}_3\text{COOH 0,10 M}} = 25\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}$$

$$25\ \text{mmol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL disolución}}{0{,}84\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}} = 30\ \text{mL disolución}$$

3.31. El ácido nítrico, HNO_3, es utilizado comúnmente como reactivo de laboratorio, se emplea para fabricar explosivos como nitroglicerina y trinitrotolueno (TNT), así como fertilizantes como el nitrato de amonio. Tiene usos, además, en metalurgia ya que reacciona con la mayoría de los metales. Cuando se mezcla con ácido clorhídrico, HCl, forma el agua regia, reactivo capaz de disolver el oro y el platino.
Se dispone de dos disoluciones de HNO_3; la disolución A de densidad 1,38 g mL^{-1} y 62,7 % riqueza en peso, y la disolución B, de densidad 1,13 g mL^{-1} y 22,3 % de riqueza.
a) Si se mezclan 1.000 mL de la disolución A con 1.000 mL de la disolución B, calcule el porcentaje de HNO_3 en la disolución resultante, la molaridad y el volumen final.
b) ¿Qué volumen de la disolución A hay que añadir a 50,0 mL de la disolución B para obtener una disolución de HNO_3 12,0 M.

(Murcia 2012)

a) <u>Disolución A</u> (HNO_3 62,7 % y ρ = 1,38 g mL^{-1}). La masa de la disolución es:

$$1.000\ \text{mL HNO}_3\ 62{,}7\ \% \cdot \frac{1{,}38\ \text{g HNO}_3\ 62{,}7\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 62{,}7\ \%} = 1{,}38 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 62{,}7\ \%$$

La masa de HNO_3 contenida en dicha disolución es:

$$1{,}38 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 62{,}7\ \% \cdot \frac{62{,}7\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g HNO}_3\ 62{,}7\ \%} = 865\ \text{g HNO}_3$$

▪ <u>Disolución B</u> (HNO_3 22,3 % y ρ = 1,13 g mL^{-1}). La masa de la disolución es:

$$1.000\ \text{mL HNO}_3\ 22{,}3\ \% \cdot \frac{1{,}13\ \text{g HNO}_3\ 22{,}3\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 22{,}3\ \%} = 1{,}13 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 22{,}3\ \%$$

La masa de HNO_3 contenida en dicha disolución es:

$$1{,}13 \cdot 10^3\ \text{g HNO}_3\ 22{,}3\ \% \cdot \frac{22{,}3\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g HNO}_3\ 22{,}3\ \%} = 252\ \text{g HNO}_3$$

La concentración de la disolución resultante de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{(865 + 252)\ \text{g HNO}_3}{(1{,}38\cdot10^3 + 1{,}13\cdot10^3)\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 44{,}5\ \%$$

Suponiendo volúmenes aditivos el volumen de la disolución resultante es 2.000 mL.

La concentración de la disolución resultante expresada como molaridad es:

$$\frac{(865 + 252)\ \text{g HNO}_3}{2.000\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 8{,}87\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración molar de cada uno de las disoluciones originales es:

▪ Disolución A (HNO_3 62,7 % y $\rho = 1{,}38$ g mL^{-1}):

$$\frac{62{,}7\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g HNO}_3\ 62{,}7\ \%} \cdot \frac{1{,}38\ \text{g HNO}_3\ 62{,}7\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 62{,}7\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HNO}_3\ 62{,}7\ \%}{1\ \text{L HNO}_3\ 62{,}7\ \%} = 13{,}7\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Disolución B (HNO_3 22,3 % y $\rho = 1{,}13$ g mL^{-1}):

$$\frac{22{,}3\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g HNO}_3\ 22{,}3\ \%} \cdot \frac{1{,}13\ \text{g HNO}_3\ 22{,}3\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 22{,}3\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HNO}_3\ 22{,}3\ \%}{1\ \text{L HNO}_3\ 22{,}3\ \%} = 4{,}00\ \text{mol L}^{-1}$$

Considerando volúmenes aditivos, el volumen de disolución A que hay que añadir a 50,0 mL de la disolución B para tener una disolución 12,0 M es:

$$\frac{V\ \text{mL A} \cdot \frac{13{,}7\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mL A}} + 50{,}0\ \text{mL B} \cdot \frac{4{,}0\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mL B}}}{(V + 50{,}0)\ \text{mL disolución}} = 12{,}0\ \text{M} \quad \rightarrow \quad V = 235\ \text{mL A}$$

3.32. Para fertilizar una plantación arbórea se necesita preparar una disolución madre de riego que contenga los elementos N, P, K. Calcule:
a) Los kg de los compuestos fertilizantes KNO_3 (sólido puro), NH_4NO_3 (sólido puro) y el volumen de disolución acuosa de H_3PO_4 de pureza 85,0 % y 1,632 g mL^{-1}, que deben disolverse en agua para preparar 1.250 L de disolución madre que contenga 100 kg de potasio, K^+, 100 kg de nitrógeno, N, y 10 kg de fósforo, P.
b) La concentración de N, P y K, expresada en mg L^{-1}, de una disolución diluida que sale por los goteros de riego si la disolución madre se diluye 60 veces con agua.

(Murcia 2013) (Preselección Valencia 2017)

a) Relacionando la cantidad de K^+ con la de KNO_3:

$$100\ \text{kg K}^+ \cdot \frac{10^3\ \text{g K}^+}{1\ \text{kg K}^+} \cdot \frac{1\ \text{mol K}^+}{39{,}1\ \text{g K}^+} \cdot \frac{1\ \text{mol KNO}_3}{1\ \text{mol K}^+} \cdot \frac{101{,}1\ \text{g KNO}_3}{1\ \text{mol KNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{kg KNO}_3}{10^3\ \text{g KNO}_3} = 259\ \text{kg KNO}_3$$

Relacionando la cantidad de P con la de H_3PO_4:

$$10\ \text{kg P} \cdot \frac{10^3\ \text{g P}}{1\ \text{kg P}} \cdot \frac{1\ \text{mol P}}{31{,}0\ \text{g P}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_3\text{PO}_4}{1\ \text{mol P}} \cdot \frac{98{,}0\ \text{g H}_3\text{PO}_4}{1\ \text{mol H}_3\text{PO}_4} = 3{,}2\cdot10^4\ \text{g H}_3\text{PO}_4$$

Como se trata de una disolución de riqueza 85 % y densidad 1,632 g mL^{-1}:

$$3{,}2\cdot10^4\ \text{g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{100\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 85\ \%}{85\ \text{g H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 85\ \%}{1{,}632\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 85\ \%} = 2{,}3\cdot10^4\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 85\ \%$$

El N contenido en la disolución lo aportan tanto el KNO_3 como el NH_4NO_3:

$$259\ \text{kg KNO}_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g KNO}_3}{1\ \text{kg KNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol KNO}_3}{101{,}1\ \text{g KNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{1\ \text{mol KNO}_3} = 2{,}56 \cdot 10^3\ \text{mol N}$$

$$x\ \text{kg NH}_4\text{NO}_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g NH}_4\text{NO}_3}{1\ \text{kg NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{NO}_3}{80{,}0\ \text{g NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{2\ \text{mol N}}{1\ \text{mol NH}_4\text{NO}_3} = 25{,}0\ x\ \text{mol N}$$

$$(25{,}0\ x + 2{,}56\cdot 10^3)\ \text{mol N} = 100\ \text{kg N}\cdot\frac{10^3\ \text{g N}}{1\ \text{kg N}}\cdot\frac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} \quad\rightarrow\quad x = 183\ \text{kg}\ NH_4NO_3$$

b) Si la disolución original se diluye 60 veces el volumen resultante es:

$$(1.250\ \text{L})\cdot 60 = 7{,}5\cdot 10^4\ \text{L}$$

Las concentraciones de las especies son:

$$\frac{100\ \text{kg}\ K^+}{7{,}5\cdot 10^4\ \text{L disolución}}\cdot\frac{10^6\ \text{mg}\ K^+}{1\ \text{kg}\ K^+} = 1{,}3\cdot 10^3\ \text{mg}\ K^+/\text{L}$$

$$\frac{100\ \text{kg N}}{7{,}5\cdot 10^4\ \text{L disolución}}\cdot\frac{10^6\ \text{mg N}}{1\ \text{kg N}} = 1{,}3\cdot 10^3\ \text{mg N/L}$$

$$\frac{10\ \text{kg P}}{7{,}5\cdot 10^4\ \text{L disolución}}\cdot\frac{10^6\ \text{mg P}}{1\ \text{kg P}} = 1{,}3\cdot 10^2\ \text{mg P/L}$$

3.33. El alginato es un polímero natural obtenido de las algas, muy utilizado en alimentación como espesante, y su comportamiento depende de la concentración de sal en la disolución que se disuelva.
Se quiere disolver alginato en medio litro de disolución 0,10 M de $NaNO_3$ que contenga 0,020 % de azida de sodio, NaN_3. Para ello, se toma una muestra de alginato que es una mezcla de tres especies químicas que tienen moléculas de distintos tamaños (35.000, 50.000 y 60.000 g mol^{-1}) que están en una proporción en peso de 20 %, 35 % y 45 %, respectivamente. La azida se encuentra en polvo, mientras que el $NaNO_3$ se tiene como una disolución 0,40 M. Se supone que las densidades de todas las disoluciones son iguales 1,0 g mL^{-1}.
a) ¿Cómo prepararías las disoluciones 0,10 M de $NaNO_3$ y 0,020 % de NaN_3?
b) Si se disuelven 0,50 g de alginato, ¿cuál sería la molaridad de cada una de las especies que componen este alginato?

(Murcia 2013)

a) Disolución 0,10 M de $NaNO_3$

$$500\ \text{mL}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}\cdot\frac{0{,}10\ \text{mol}\ NaNO_3}{1\ \text{mL}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}}\cdot\frac{1\ \text{mL}\ NaNO_3\ 0{,}40\ \text{M}}{0{,}40\ \text{mol}\ NaNO_3} = 125\ \text{mL}\ NaNO_3\ 0{,}40\ \text{M}$$

La disolución se prepara diluyendo, en un matraz aforado, 125 mL de la disolución 0,40 M en agua hasta tener 500 mL de disolución.

- Disolución 0,020 % de NaN_3

$$0{,}500\ \text{L}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}\cdot\frac{10^3\ \text{mL}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}}{1\ \text{L}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}}\cdot\frac{1{,}0\ \text{g}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}}{1\ \text{mL}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}} = 500\ \text{g}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}$$

$$500\ \text{g}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}\cdot\frac{0{,}020\ \text{g}\ NaN_3}{100\ \text{g}\ NaNO_3\ 0{,}10\ \text{M}} = 0{,}10\ \text{g}\ NaN_3$$

La disolución se prepara disolviendo, en un matraz aforado, 0,10 g de azida hasta 500 mL de disolución.

b) Llamando A, B y C a las tres especies químicas contenidas en el alginato, las respectivas concentraciones molares son:

$$\frac{0{,}5\ \text{g alginato}}{0{,}5\ \text{L disolución}}\cdot\frac{20\ \text{g A}}{100\ \text{g alginato}}\cdot\frac{1\ \text{mol A}}{35.000\ \text{g A}} = 5{,}7\cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

$$\frac{0{,}5\ \text{g alginato}}{0{,}5\ \text{L disolución}}\cdot\frac{35\ \text{g B}}{100\ \text{g alginato}}\cdot\frac{1\ \text{mol B}}{50.000\ \text{g B}} = 7{,}0\cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

$$\frac{0{,}5\ \text{g alginato}}{0{,}5\ \text{L disolución}}\cdot\frac{45\ \text{g C}}{100\ \text{g alginato}}\cdot\frac{1\ \text{mol C}}{60.000\ \text{g C}} = 7{,}5\cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

3.34. Una disolución contiene un 14 % en masa de cierto soluto. La concentración de dicha disolución tiene el mismo valor numérico cuando se expresa como molaridad que cuando se hace como molalidad. Calcule la densidad de dicha disolución.

(Castilla y León 2013)

Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución, aplicando los conceptos de molaridad y molalidad, y relacionando las expresiones obtenidas, se puede calcular la densidad de la disolución:

$$\left.\begin{array}{l} M\ (\text{mol L}^{-1}) \rightarrow \dfrac{\dfrac{14\ (\text{g soluto})}{M\ (\text{g mol}^{-1})}}{\dfrac{100\ (\text{g disolución})}{\rho\ (\text{g mL}^{-1})} \cdot \dfrac{(\text{L disolución})}{10^3\ (\text{mL disolución})}} \\ m\ (\text{mol kg}^{-1}) \rightarrow \dfrac{\dfrac{14\ (\text{g soluto})}{M\ (\text{g mol}^{-1})}}{86\ (\text{g disolvente}) \cdot \dfrac{(\text{kg disolvente})}{10^3\ (\text{g disolvente})}} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{100\ \text{g}}{\rho\ (\text{g mL}^{-1})} = 86\ \text{g}$$

Se obtiene una densidad para la disolución, $\rho = 1{,}16\ \text{g mL}^{-1}$.

3.35. Se necesitan 250 cm^3 de una disolución acuosa de amoniaco de $\rho = 0{,}950$ g cm^{-3} y 12,03 % (m/m) de riqueza. En el almacen del laboratorio hay una botella de 1 L de una disolución de NH_3 del 30,0 % (m/m) de riqueza y $\rho = 0{,}892$ g cm^{-3}. Responda a las siguientes cuestiones:
a) Cómo prepararía la disolución que necesita.
b) Describa el material de laboratorio que tiene que utilizar.
c) Compare los valores de las densidades de ambas disoluciones y proponga una justificación a la variación observada.

(Castilla y León 2016)

a) La masa de NH_3 necesaria para preparar de riqueza 12,03 % es:

$$250\ \text{cm}^3\ NH_3\ 12{,}03\ \% \cdot \frac{0{,}950\ \text{g}\ NH_3\ 12{,}03\ \%}{1\ \text{cm}^3\ NH_3\ 12{,}03\ \%} \cdot \frac{12{,}03\ \text{g}\ NH_3}{100\ \text{g}\ NH_3\ 12{,}03\ \%} = 28{,}6\ \text{g}\ NH_3$$

Como se dispone de NH_3 comercial de riqueza 30,0 %, la masa que se necesita es:

$$28{,}6\ \text{g}\ NH_3 \cdot \frac{100\ \text{g}\ NH_3\ 30{,}0\ \%}{30{,}0\ \text{g}\ NH_3} = 95{,}3\ \text{g}\ NH_3\ 30{,}0\ \%$$

El procedimiento experimental es:

- Se llena con agua destilada hasta su mitad un matraz aforado 250 mL.
- Se pesan 95,3 g de NH_3 de riqueza 30,0 % y se introducen en el matraz aforado.
- Se agita la mezcla y se completa con agua hasta llegar el aforo, cuidando de añadir la última porción de agua con un cuentagotas.

c) La diferencia de densidad entre ambas disoluciones es debida a la diferente cantidad de agua que contienen. La más diluida, tiene mayor densidad ya que contiene más agua que amoniaco, y el agua es una sustancia con mayor densidad que el amoniaco. Esto es debido a dos factores:

- La masa molar del NH_3 es ligeramente inferior a la del H_2O.
- Los enlaces de hidrógeno que forma el NH_3 son más débiles que los del H_2O.

3.36. ¿Cómo prepararía una disolución de ácido sulfúrico del 62,0 % (m/m) a partir de una disolución del 54,0 % (m/m) y ρ = 1,435 g cm^{-3} y otra disolución del 92,0 % (m/m) y ρ = 1,827 g cm^{-3}? ¿Cuál sería el valor aproximado de la densidad de la nueva disolución?

(Castilla y León 2016)

Como no se especifica la cantidad de disolución a preparar se elige una base de cálculo. Por comodidad se selecciona un valor de 100 g de disolución de riqueza 62,0 %, ya que contendrá 62,0 g de H_2SO_4 y el resto de H_2O.

Llamando x y $(100 - x)$, respectivamente, a las masas de disoluciones del 54,0 % y 92,0 % a mezclar, se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x \text{ g } H_2SO_4 \text{ 54 \%} \cdot \frac{54{,}0 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 54 \%}} + (100 - x) \text{ g } H_2SO_4 \text{ 92 \%} \cdot \frac{92{,}0 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 92 \%}} = 62{,}0 \text{ g } H_2SO_4$$

se obtienen:

$$x = 78{,}9 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 54,0 \%} \qquad (100 - x) = 21{,}1 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 92,0 \%}$$

Los volúmenes respectivos a mezclar para preparar la disolución son:

$$78{,}9 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 54,0 \%} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ 54,0 \%}}{1{,}435 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 54,0 \%}} = 55{,}0 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ 54,0 \%}$$

$$21{,}1 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 92,0 \%} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ 92,0 \%}}{1{,}827 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 92,0 \%}} = 11{,}5 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ 92,0 \%}$$

Haciendo la aproximación de sumar volúmenes, que no es muy correcta en este caso por ser sustancias de densidades muy diferentes, la densidad aparente de la disolución obtenida es:

$$\rho = \frac{100 \text{ g disolución}}{(55{,}0 + 11{,}5) \text{ cm}^3 \text{ disolución}} = 1{,}50 \text{ g cm}^{-3}$$

3.37. En un laboratorio de química hay un frasco de color topacio con la siguiente etiqueta:
100 mL de disolución de amoniaco 0,800 molal y densidad 0,600 kg L^{-1}.
Calcule:
a) La molaridad de la disolución del frasco.
b) La fracción molar de soluto.
c) Si se toman 30 mL del frasco y se le añaden 50 mL de agua, ¿cuál será la concentración expresada como porcentaje en masa de la disolución formada?

(Extremadura 2017)

a-b) Tomando una base de cálculo una cantidad de disolución que contenga 1 kg de disolvente los valores de la razón másica y fracción másica son, respectivamente:

$$\frac{0{,}800 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ kg } H_2O} \cdot \frac{17{,}0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{1 \text{ kg } H_2O}{10^3 \text{ g } H_2O} = 0{,}0136 \frac{\text{g } NH_3}{\text{g } H_2O} \quad \rightarrow \quad \frac{0{,}0136 \text{ g } NH_3}{1{,}014 \text{ g disolución}}$$

La concentración de la disolución del frasco expresada como molaridad es:

$$\frac{0{,}0136 \text{ g } NH_3}{1{,}014 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} \cdot \frac{10^3 \text{ g disolución}}{1 \text{ kg disolución}} \cdot \frac{0{,}60 \text{ kg disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0{,}47 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de la disolución del frasco expresada como fracción molar de soluto es:

$$\frac{0{,}800 \text{ mol } NH_3}{0{,}800 \text{ mol } NH_3 + \left(1 \text{ kg } H_2O \cdot \frac{1 \text{ kg } H_2O}{10^3 \text{ g } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol g } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O}\right)} = 0{,}0142$$

c) Las masas de disolución y soluto correspondientes al volumen extraído del frasco son, respectivamente:

$$30\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}60\ \text{kg disolución}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{g disolución}}{1\ \text{kg disolución}} = 18\ \text{g disolución}$$

$$30\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}47\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 0{,}24\ \text{g NH}_3$$

Considerando que el agua tiene densidad 1,0 g mL^{-1}, la concentración de la disolución resultante de la dilución expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{0{,}24\ \text{g NH}_3}{18\ \text{g disolución} + \left(50\ \text{mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mL H}_2\text{O}}\right)} \cdot 100 = 0{,}35\ \%$$

3.38. Además de como ingrediente de bebidas alcohólicas, el etanol, CH_3CH_2OH, se utiliza ampliamente en muchos sectores industriales. También se usa como principio activo de algunos medicamentos y cosméticos, es un buen disolvente, y se emplea como anticongelante.
a) En un recipiente cerrado de 2,00 L, a 20 °C, se introducen 0,50 mL de etanol. Parte del mismo se evapora permaneciendo en el recipiente en forma gas. Sabiendo que la presión de vapor del etanol a 20 °C es de 40,8 mmHg y su densidad 0,79 g mL^{-1} ¿qué volumen de etanol líquido quedará en el recipiente cuando se alcance el equilibrio?
b) ¿Qué cantidad de H_2O es preciso añadir a 100 g de una mezcla de etanol y H_2O para que la fracción molar de etanol en la mezcla pase de 0,200 a 0,100?

(Murcia 2017)

a) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de CH_3CH_2OH que se vaporiza es:

$$n = \frac{40{,}8\ \text{mmHg} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

El volumen de líquido que corresponde a la cantidad de CH_3CH_2OH vaporizada es:

$$2{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1\ \text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{0{,}79\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0{,}13\ \text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

El volumen de CH_3CH_2OH que permanece en fase líquida en el equilibrio es:

$$0{,}50\ \text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH (inicial)} - 0{,}13\ \text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH (vaporizado)} = 0{,}39\ \text{mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH (líquido)}$$

b) Para calcular las masas de CH_3CH_2OH y H_2O contenidas en 100 g de disolución de fracción molar 0,200 se cambia la expresión de la concentración a fracción másica. Tomando como base de cálculo una cantidad de disolución tal que el número de moles de CH_3CH_2OH más el número de moles de H_2O sea la unidad, existirán 0,200 mol de CH_3CH_2OH por cada 0,800 mol de H_2O, y las respectivas masas son:

$$\left.\begin{aligned} 0{,}200\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} &= 9{,}20\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \\ 0{,}800\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} &= 14{,}4\ \text{g H}_2\text{O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad 23{,}6\ \text{g disolución}$$

Las masas de CH_3CH_2OH y H_2O contenidas en los 100 g de disolución son:

$$100\ \text{g disolución} \cdot \frac{9{,}20\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{23{,}6\ \text{g disolución}} = 39{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

$$100\ \text{g disolución} - 39{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 61{,}0\ \text{g H}_2\text{O}$$

Si se añaden x g de H_2O para disminuir la concentración hasta una fracción molar de 0,100:

$$\frac{39{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{39{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} + (61{,}0 + x)\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}} = 0{,}100 \quad \rightarrow \quad x = 76{,}4\ \text{g H}_2\text{O}$$

3.39. El grado alcohólico de una cerveza normal suele estar entre 3° y 12°, mientras que el de una sin alcohol es del 1°. El grado alcohólico de una cerveza indica el contenido de alcohol etílico en porcentaje masa/volumen (g de alcohol por cada 100 mL de cerveza).
a) ¿Qué cantidad y qué volumen de alcohol se ingiere al beber en un pub inglés dos pintas de cerveza de 12° de graduación?
b) ¿Cuántas cervezas sin alcohol, de 250 mL cada una, habría que beber para ingerir la misma cantidad de alcohol?
c) Se desea rebajar el grado alcohólico de la cerveza de 12° hasta 3°. Para ello se la mezcla con la cerveza sin alcohol. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcule los volúmenes de ambas cervezas que se han de mezclar para obtener 3 L de cerveza de 3°.
d) ¿Cuál es la concentración molar de alcohol en la mezcla resultante?
(Datos. Densidad del alcohol etílico = 0,789 g mL^{-1}; 1 pinta británica = 568,26 mL)

(Castilla y León 2018)

a) La masa de alcohol etílico, C_2H_5OH, contenida en 2 pintas de cerveza de 12° es:

$$2 \text{ pintas cerveza } 12° \cdot \frac{568{,}26 \text{ mL cerveza } 12°}{1 \text{ pinta cerveza } 12°} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g } C_2H_5OH}{100 \text{ mL cerveza } 12°} = 136 \text{ g } C_2H_5OH$$

El volumen de alcohol etílico, C_2H_5OH, correspondiente es:

$$136 \text{ g } C_2H_5OH \cdot \frac{1 \text{ mL } C_2H_5OH}{0{,}789 \text{ g } C_2H_5OH} = 172 \text{ mL } C_2H_5OH$$

b) Relacionando la cantidad anterior de alcohol etílico con la cerveza de 1° (sin alcohol) se obtiene la cantidad de botellas de esta que contienen esa masa de alcohol:

$$136 \text{ g } C_2H_5OH \cdot \frac{100 \text{ mL cerveza } 1°}{1 \text{ g } C_2H_5OH} \cdot \frac{1 \text{ botella}}{250 \text{ mL cerveza } 1°} = 54{,}4 \approx 55 \text{ botellas}$$

c) La masa de alcohol etílico contenida en 3,00 L de cerveza de 3° es:

$$3{,}00 \text{ L cerveza } 3° \cdot \frac{10^3 \text{ mL cerveza } 3°}{1 \text{ L cerveza } 3°} \cdot \frac{3{,}00 \text{ g } C_2H_5OH}{100 \text{ mL cerveza } 3°} = 90{,}0 \text{ g } C_2H_5OH$$

Considerando volúmenes aditivos y llamando V y $(3.000 - V)$, respectivamente, a los volúmenes, expresados en mL, de cerveza de 12° (A) y de 1° (B) que se han mezclar para preparar 3,00 L de cerveza de 3°:

$$V \text{ mL A} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g } C_2H_5OH}{100 \text{ mL A}} + (3.000 - V) \text{ mL B} \cdot \frac{1{,}00 \text{ g } C_2H_5OH}{100 \text{ mL B}} = 90{,}0 \text{ g } C_2H_5OH$$

Se obtiene, V = 545 mL A (cerveza 12°) y $(3.000 - V)$ = 2.455 mL B (cerveza 1°)

3.40. Se prepara una disolución mezclando 54,9 g de hidróxido de potasio con 500 g de agua líquida, obteniendo una disolución de densidad = 1,09 g mL^{-1}. Calcule:
a) La molaridad, molalidad y fracción molar de la disolución de hidróxido de potasio obtenida.
b) El volumen de esta disolución inicial de hidróxido de potasio necesario para preparar 500 mL de disolución de concentración 0,100 M.
c) La molaridad de una disolución preparada mezclando 50,0 mL de la disolución del apartado a) con 40,0 mL de KOH 0,820 M y llevando, finalmente, el volumen a 100 mL con agua.

(Murcia 2019)

a) Aplicando los conceptos de molaridad, molalidad y fracción molar:

$$\frac{54{,}9 \text{ g KOH}}{(54{,}9 + 500) \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{56{,}1 \text{ g KOH}} \cdot \frac{1{,}09 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 1{,}92 \text{ M}$$

$$\frac{54{,}9 \text{ g KOH}}{500 \text{ g } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{56{,}1 \text{ g KOH}} \cdot \frac{10^3 \text{ g } H_2O}{1 \text{ kg } H_2O} = 1{,}96 \text{ m}$$

$$\frac{54{,}9\ \text{g KOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mol KOH}}{56{,}1\ \text{g KOH}}}{54{,}9\ \text{g KOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mol KOH}}{56{,}1\ \text{g KOH}} + 500\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol g H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}} = 0{,}0340$$

b) La cantidad de disolución concentrada de KOH que se necesita para preparar la disolución es:

$$500\ \text{mL KOH 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol KOH}}{1\ \text{mL KOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mL KOH 1,92 M}}{1{,}92\ \text{mmol KOH}} = 26{,}0\ \text{mL KOH 1,92 M}$$

c) La concentración molar de la disolución resultante de la mezcla es:

$$\frac{50{,}0\ \text{mL KOH 1,92 M} \cdot \dfrac{1{,}92\ \text{mmol KOH}}{1\ \text{mL KOH 1,92 M}} + 40{,}0\ \text{mL KOH 0,820 M} \cdot \dfrac{0{,}820\ \text{mmol KOH}}{1\ \text{mL KOH 0,820 M}}}{100\ \text{mL disolución}} = 1{,}29\ \text{M}$$

4. REACCIONES QUÍMICAS

4.1. La combustión de C_2H_6 produce H_2O y CO_2. Se colocan en un recipiente de 5,0 L, un litro de etano, medido a 25 °C y 745 Torr, y 6,0 g de O_2 gaseoso. La combustión se inicia mediante una chispa eléctrica. ¿Cuál será la presión en el interior del recipiente una vez que se enfría a 150 °C?

(Canarias 1996)

La ecuación química correspondiente a la combustión del C_2H_6 es:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de C_2H_6 es:

$$n = \frac{745\ \text{Torr} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{Torr}} = 0{,}040\ \text{mol}\ C_2H_6$$

El número de moles de O_2 es:

$$6{,}0\ \text{g}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{32{,}0\ \text{g}\ O_2} = 0{,}19\ \text{mol}\ O_2$$

La relación molar es:

$$\frac{0{,}19\ \text{mol}\ O_2}{0{,}040\ \text{mol}\ C_2H_6} = 4{,}7$$

Como la relación molar es menor que 3,5 quiere decir que sobra O_2, por lo que C_2H_6 es el reactivo limitante que determina la cantidad de gases formados, que serán los responsables de la presión existente en el interior del recipiente.

Relacionando C_2H_6 con O_2:

$$0{,}040\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{7\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_2H_6} = 0{,}14\ \text{mol}\ O_2$$

La cantidad de O_2 sobrante es:

$$0{,}19\ \text{mol}\ O_2\ \text{(inicial)} - 0{,}14\ \text{mol}\ O_2\ \text{(consumido)} = 0{,}050\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}$$

Relacionando C_2H_6 con los productos gaseosos formados:

$$0{,}040\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{(2 + 3)\ \text{mol gas}}{1\ \text{mol}\ C_2H_6} = 0{,}20\ \text{mol gas}$$

Suponiendo que antes de comenzar la reacción se había hecho el vacío en el interior del recipiente, la presión ejercida por la mezcla gaseosa final es:

$$p = \frac{(0{,}050 + 0{,}20)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}}{5{,}0\ \text{L}} = 1{,}7\ \text{atm}$$

4.2. Una muestra granulada de una aleación para aviones (Al, Mg y Cu) que pesa 8,72 g se trató inicialmente con un álcali para disolver el aluminio, y después con HCl muy diluido para disolver el magnesio, dejando al final un residuo de cobre. El residuo después de hervirlo con álcali pesó 2,10 g, y el residuo insoluble en ácido a partir del anterior pesó 0,690 g. Determine la composición de la aleación.

(Canarias 1997)

Considerando que la muestra de aleación está formada por x g de Al, y g de Mg y z g de Cu, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$x\ \text{g Al} + y\ \text{g Mg} + z\ \text{g Cu} = 8{,}72\ \text{g aleación} \qquad (1)$$

▪ Al tratar la aleación con álcali se disuelve el Al que se separa de la mezcla de acuerdo con la reacción que muestra la siguiente ecuación química ajustada:

$$Al(s) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(aq)$$

por tanto, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$y\ g\ Mg + z\ g\ Cu = 2{,}10\ g\ mezcla \qquad (2)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene, $x = 6{,}62$ g Al.

▪ Al tratar el residuo de Mg y Cu con HCl se disuelve el Mg que se separa de la mezcla de acuerdo con la reacción que muestra la siguiente ecuación química ajustada:

$$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

por tanto, se obtiene que:

$$z = 0{,}690\ g\ Cu \qquad (3)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene, $y = 1{,}41$ g Mg.

4.3. Se preparó una mezcla para la combustión de SO_2 abriendo una llave que conectaba dos cámaras separadas, una con un volumen de 2,125 L de SO_2 a una presión de 0,750 atm y la otra, con un volumen de 1,500 L y llena de O_2 a 0,500 atm. Los dos gases se encuentran a una temperatura de 80 °C.
a) Calcule la fracción molar del SO_2 en la mezcla y la presión ejercida por esta.
b) Si la mezcla se pasa sobre un catalizador para la formación de SO_3 y posteriormente vuelve a los dos recipientes originales conectados, calcule las fracciones molares y la presión total en la mezcla resultante. Suponga que la conversión del SO_2 es total considerando la cantidad de O_2 con la que se cuenta.

(Canarias 1997) (Castilla y León 2014)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles gas contenido en cada cámara es:

$$n_{SO_2} = \frac{0{,}750\ atm \cdot 2{,}125\ L}{(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (80 + 273{,}15)\ K} = 0{,}0550\ mol\ SO_2$$

$$n_{O_2} = \frac{0{,}500\ atm \cdot 1{,}500\ L}{(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (80 + 273{,}15)\ K} = 0{,}0259\ mol\ O_2$$

La fracción molar de SO_2 es:

$$y_{SO_2} = \frac{0{,}0550\ mol\ SO_2}{0{,}0550\ mol\ SO_2 + 0{,}0259\ mol\ O_2} = 0{,}680$$

La presión total de la mezcla al conectar ambas cámaras es:

$$p = \frac{(0{,}0550 + 0{,}0259)\ mol \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (80 + 273{,}15)\ K}{(2{,}125 + 1{,}500)\ L} = 0{,}646\ atm$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre ambos gases es:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

Al tener cantidades de ambas sustancias es preciso determinar cuál de ellas es el limitante. La relación molar es:

$$\frac{0{,}0550\ mol\ SO_2}{0{,}0259\ mol\ O_2} = 2{,}12$$

Como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que sobra SO_2, por lo se gasta todo el O_2 que es el reactivo limitante de la reacción que determina la cantidad formada de SO_3.

Relacionando el limitante con O_2 y SO_3:

$$0{,}0259\ mol\ O_2 \cdot \frac{2\ mol\ SO_2}{1\ mol\ O_2} = 0{,}0518\ mol\ SO_2\ (consumido)$$

$$0{,}0550\ mol\ SO_2\ (inicial) - 0{,}0518\ mol\ SO_2\ (consumido) = 3{,}20 \cdot 10^{-3}\ mol\ SO_2\ (exceso)$$

$$0{,}0259\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol SO}_3}{1\ \text{mol O}_2} = 0{,}0518\ \text{mol SO}_3$$

Las fracciones molares de los gases después de la reacción son:

$$y_{SO_2} = \frac{3{,}20\cdot10^{-3}\ \text{mol SO}_2}{3{,}20\cdot10^{-3}\ \text{mol SO}_2 + 0{,}0518\ \text{mol SO}_3} = 0{,}0582$$

$$y_{SO_3} = \frac{0{,}0518\ \text{mol SO}_3}{3{,}20\cdot10^{-3}\ \text{mol SO}_2 + 0{,}0518\ \text{mol SO}_3} = 0{,}942$$

La presión total de la mezcla gaseosa final es:

$$p = \frac{(3{,}20\cdot10^{-3} + 0{,}0518)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (80 + 273{,}15)\ \text{K}}{(2{,}125 + 1{,}500)\ \text{L}} = 0{,}439\ \text{atm}$$

4.4. Cuando se queman completamente 14,22 g de una mezcla líquida que contiene exclusivamente metanol, CH_3OH, y etanol, CH_3CH_2OH, se obtienen 16,21 g de agua.
a) Ajuste las reacciones de combustión que se producen.
b) Calcule los porcentajes en masa de metanol y de etanol en la mezcla líquida.
c) Determine la masa de CO_2 que se desprende en la combustión y el volumen que ocuparía este gas medido sobre agua a 70 °C y a una presión total de 934 mmHg.
(Dato. Presión de vapor del agua a 70 °C = $0{,}312\cdot10^5$ Pa).

(Castilla y León 1997)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las combustiones de ambos alcoholes son:

$$2\ CH_3OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

$$CH_3CH_2OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

b) Llamando x e y, respectivamente, a los gramos de CH_3OH y CH_3CH_2OH en la mezcla y relacionando estas cantidades con el H_2O formada:

$$x\ \text{g CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{32{,}0\ \text{g CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 1{,}125\ x\ \text{g H}_2\text{O}$$

$$y\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 1{,}174\ y\ \text{g H}_2\text{O}$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left.\begin{array}{l} x\ \text{g CH}_3\text{OH} + y\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 14{,}22\ \text{g mezcla} \\ 1{,}125\ x\ \text{g H}_2\text{O} + 1{,}174\ y\ \text{g H}_2\text{O} = 16{,}21\ \text{g H}_2\text{O} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} x = 9{,}93\ \text{g CH}_3\text{OH} \\ y = 4{,}30\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{array}\right.$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{9{,}93\ \text{g CH}_3\text{OH}}{14{,}22\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 30{,}2\ \%\ \text{CH}_3\text{OH} \qquad \frac{4{,}30\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{14{,}22\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 69{,}8\ \%\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

c) Relacionando cada uno de los alcoholes con el CO_2 formado:

$$\left.\begin{array}{l} 9{,}93\ \text{g CH}_3\text{OH} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{32{,}0\ \text{g CH}_3\text{OH}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}} = 0{,}310\ \text{mol CO}_2 \\ 4{,}30\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46{,}0\ \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \dfrac{2\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0{,}187\ \text{mol CO}_2 \end{array}\right\} \rightarrow 0{,}497\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas seco es:

$$V = \frac{(0{,}497\ \text{mol CO}_2) \cdot (8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (70 + 273{,}15)\ \text{K}}{934\ \text{mmHg} \cdot \frac{1{,}013 \cdot 10^5\ \text{Pa}}{760\ \text{mmHg}} - 0{,}312 \cdot 10^5\ \text{Pa}} = 0{,}0152\ \text{m}^3\ \text{CO}_2$$

4.5. Se dispone de una muestra de 15,00 g de galena que contiene un 78,0 % de sulfuro de plomo. Se trata con ácido sulfúrico del 98 % de riqueza y cuya densidad es 1,836 g mL^{-1}. En la reacción se produce H_2S que se recoge sobre agua, obteniéndose 1,00 L de disolución de ácido sulfhídrico cuya densidad es 1,025 g mL^{-1}. Calcule:
a) Volumen de ácido sulfúrico gastado.
b) Molaridad y molalidad de la disolución de ácido sulfhídrico resultante.

(Castilla y León 1997)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$\text{PbS(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{PbSO}_4\text{(s)} + \text{H}_2\text{S(g)}$$

La cantidad de PbS contenido en la muestra de galena es:

$$15{,}00\ \text{g galena} \cdot \frac{78{,}0\ \text{g PbS}}{100\ \text{g galena}} \cdot \frac{1\ \text{mol PbS}}{239{,}1\ \text{g PbS}} = 0{,}0489\ \text{mol PbS}$$

Relacionando PbS con H_2SO_4:

$$0{,}0489\ \text{mol PbS} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol PbS}} \cdot \frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 4{,}80\ \text{g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de disolución de riqueza 98 %:

$$4{,}80\ \text{g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 98\ \%}{98\ \text{g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 98\ \%}{1{,}836\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 98\ \%} = 2{,}7\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 98\ \%$$

b) Relacionando PbS con H_2S:

$$0{,}0489\ \text{mol PbS} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{S}}{1\ \text{mol PbS}} = 0{,}0489\ \text{mol H}_2\text{S}$$

La molaridad de la disolución es:

$$\frac{0{,}0489\ \text{mol H}_2\text{S}}{1{,}00\ \text{L disolución}} = 0{,}0489\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa disolución de ácido sulfhídrico obtenida:

$$1{,}00\ \text{L disolución} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1{,}025\ \text{g disolución}}{1\ \text{mL disolución}} = 1{,}03 \cdot 10^3\ \text{g disolución}$$

La masa de H_2S obtenido es :

$$0{,}0489\ \text{mol H}_2\text{S} \cdot \frac{34{,}1\ \text{g H}_2\text{S}}{1\ \text{mol H}_2\text{S}} = 1{,}67\ \text{g H}_2\text{S}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{0{,}0489\ \text{mol H}_2\text{S}}{(1{,}03 \cdot 10^3\ \text{g disolución} - 1{,}67\ \text{g H}_2\text{S})\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} = 0{,}0476\ \text{mol kg}^{-1}$$

4.6. En las calderas de una central térmica se consumen cada hora 100 kg de un carbón que contiene un 3,00 % de azufre. Si todo el azufre se transforma en dióxido de azufre en la combustión:
a) ¿Qué volumen de dicho gas, medido en condiciones normales, se libera por hora en la chimenea?
Para eliminar el dióxido de azufre liberado en la central térmica, se dispone de una caliza del 83,0 % de riqueza en carbonato de calcio. Suponiendo que el rendimiento del proceso de eliminación del SO_2 es del 75,0 % y que la reacción que tiene lugar es:

$$CaCO_3 + SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$$

b) ¿Qué cantidad de caliza se consumirá por hora?
c) ¿Qué cantidad de sulfato de calcio se obtendrá por hora?
d) En el proceso anterior se originan unos lodos de sulfato de calcio que se retiran con un 40,0 % de humedad. Calcule cuántas toneladas de lodo se retiran al año.

(Castilla y León 1998) (Castilla y León 2005) (Castilla y León 2011)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del azufre es:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

La cantidad de dióxido de azufre que se producen por hora es:

$$100\ \text{kg carbón} \cdot \frac{10^3\ \text{g carbón}}{1\ \text{kg carbón}} \cdot \frac{3{,}00\ \text{g S}}{100\ \text{g carbón}} \cdot \frac{1\ \text{mol S}}{32{,}1\ \text{g S}} \cdot \frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol S}} = 93{,}8\ \text{mol SO}_2$$

a) Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el SO_2 es:

$$V = \frac{(93{,}8\ \text{mol SO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 2{,}10 \cdot 10^3\ \text{L SO}_2$$

b) Relacionando dióxido de azufre con caliza teniendo en cuenta rendimiento del proceso y riqueza de la caliza:

$$x\ \text{g caliza} \cdot \frac{75\ \text{g caliza (real)}}{100\ \text{g caliza (teórico)}} \cdot \frac{83{,}0\ \text{g CaCO}_3}{100\ \text{g caliza}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}0\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 93{,}8\ \text{mol SO}_2$$

Se obtiene, $x = 1{,}50 \cdot 10^4$ g caliza.

c) Relacionando dióxido de azufre con sulfato de calcio teniendo en cuenta rendimiento del proceso:

$$93{,}8\ \text{mol SO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaSO}_4}{1\ \text{mol SO}_2} \cdot \frac{136{,}0\ \text{g CaSO}_4}{1\ \text{mol CaSO}_4} \cdot \frac{75{,}0\ \text{g CaSO}_4\ \text{(real)}}{100\ \text{g CaSO}_4\ \text{(teórico)}} = 9{,}57 \cdot 10^3\ \text{g CaSO}_4$$

d) Relacionando sulfato de calcio con lodo húmedo:

$$\frac{9{,}57 \cdot 10^3\ \text{g CaSO}_4}{\text{h}} \cdot \frac{140\ \text{g lodo}}{100\ \text{g CaSO}_4} \cdot \frac{1\ \text{t lodo}}{10^6\ \text{g lodo}} \cdot \frac{24 \cdot 365\ \text{h}}{\text{año}} = 117\ \text{t/año}$$

4.7. Un globo se llena con hidrógeno procedente de la siguiente reacción:

$$CaH_2(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

a) Ajuste la reacción.
b) ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio harán falta para producir 250 mL de hidrógeno, medidos en condiciones normales, para llenar el globo?
c) ¿Qué volumen de HCl 0,10 M será necesario para que reaccione todo el hidróxido de calcio formado?
d) ¿Qué volumen adquirirá el globo si asciende hasta la zona donde la presión es de 0,50 atm y la temperatura de –73 °C?

(Extremadura 1998)

a) La ecuación química ajustada es:

$$CaH_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2\ H_2(g)$$

b) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas a obtener es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot (250\ \text{mL H}_2)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L H}_2}{10^3\ \text{mL H}_2} = 1{,}11 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

Relacionando H_2 y CaH_2:

$$1{,}11 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaH}_2}{2\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{42{,}1\ \text{g CaH}_2}{1\ \text{mol CaH}_2} = 0{,}234\ \text{g CaH}_2$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización del $Ca(OH)_2$ con HCl es:

$$2\ \text{HCl(aq)} + \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_2\text{(aq)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando H_2 y HCl:

$$1{,}11 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Ca(OH)}_2}{2\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol Ca(OH)}_2} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,10 M}}{0{,}10\ \text{mol HCl}} = 0{,}11\ \text{L HCl 0,1 M}$$

d) Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado el gas en condiciones diferentes a las iniciales es:

$$V = \frac{(1{,}11 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (273{,}15 - 73)\ \text{K}}{0{,}50\ \text{atm}} = 0{,}36\ \text{L H}_2$$

De acuerdo con las leyes de los gases, el descenso de la temperatura debe reducir el volumen ocupado por el gas. Por otra parte, el descenso de presión hace aumentar el volumen del gas y este aumento compensa la reducción debida al enfriamiento.

4.8. Al tratar 0,558 g de una aleación de zinc y aluminio con ácido clorhídrico, se desprendieron 609 mL de hidrógeno que fueron recogidos sobre agua a 746 mmHg de presión y 15 °C de temperatura.
a) Escriba las reacciones del zinc y el aluminio con el ácido clorhídrico.
b) Calcule el número de moles de hidrógeno que se obtuvieron en el experimento.
c) Calcule la composición de la muestra expresando el resultado en %.
(Dato. Presión de vapor del agua a 15°C = 13,0 mmHg).

(Valencia 1998)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de los metales con HCl son:

$$\text{Zn(s)} + 2\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

$$2\ \text{Al(s)} + 6\ \text{HCl(aq)} \rightarrow 2\ \text{AlCl}_3\text{(aq)} + 3\ \text{H}_2\text{(g)}$$

b) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas seco es:

$$n = \frac{(746 - 13{,}0)\ \text{mmHg} \cdot 609\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (15 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 2{,}49 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

c) Llamando x e y, respectivamente, a los gramos de Zn y Al en la aleación y relacionando estas cantidades con el H_2 formado:

$$x\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol Zn}} = 0{,}0153\ x\ \text{mol H}_2$$

$$y\ \text{g Al} \cdot \frac{1\ \text{mol Al}}{27{,}0\ \text{g Al}} \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol Al}} = 0{,}0556\ y\ \text{mol H}_2$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x\ \text{g Zn} + y\ \text{g Al} = 0{,}558\ \text{g mezcla}$$

$$0{,}0153\ x\ \text{mol H}_2 + 0{,}0556\ y\ \text{mol H}_2 = 0{,}0249\ \text{mol H}_2$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$x = 0{,}152$ g Zn $\qquad$ $y = 0{,}406$ g Al

Expresando la composición de la aleación en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}152\ \text{g Zn}}{0{,}558\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 27{,}2\ \%\ \text{Zn} \qquad \frac{0{,}406\ \text{g Al}}{0{,}558\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 72{,}8\ \%\ \text{Al}$$

4.9. Se tratan 6,0 g de aluminio en polvo con 50 mL de disolución acuosa 0,60 M de ácido sulfúrico. Suponiendo que el proceso que tiene lugar es:

$$\text{Al(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

Determine, tras haber ajustado la ecuación química:

a) El volumen de hidrógeno que se obtendrá en la reacción, recogido en una cubeta hidroneumática a 745 mmHg y 20 °C.

b) 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.

c) El reactivo que se halla en exceso y la cantidad que sobra, expresada en gramos.

(Dato. Presión de vapor del agua a 20 °C = 17,5 mmHg).

(Valencia 1998)

Para la resolución de los apartados a) y b) es preciso resolver previamente el apartado c).

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y Al es:

$$2\ \text{Al(s)} + 3\ \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{(aq)} + 3\ \text{H}_2\text{(g)}$$

Para determinar cuál es el reactivo limitante, es preciso calcular el número de moles de cada una de las especies reaccionantes:

$$\left.\begin{array}{r} 6{,}0\ \text{g Al} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Al}}{27{,}0\ \text{g Al}} = 0{,}22\ \text{mol Al} \\ 50\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 0{,}60\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}60\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{10^3\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 0{,}60\ \text{M}} = 0{,}030\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{0{,}030\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{0{,}22\ \text{mol Al}} = 0{,}13$$

Como la relación molar es menor que 1,5 quiere decir que sobra Al que queda sin reaccionar, y que el H_2SO_4 es el reactivo limitante que determina las cantidades de sustancias que reaccionan y se obtienen.

Relacionando H_2SO_4 y Al:

$$0{,}030\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{27{,}0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}} = 0{,}54\ \text{g Al (gastado)}$$

$$6{,}0\ \text{g Al (inicial)} - 0{,}54\ \text{g Al (gastado)} = 5{,}5\ \text{g Al (exceso)}$$

a) Relacionando H_2SO_4 y H_2:

$$0{,}030\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{3\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 0{,}030\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal y que el gas se encuentra recogido sobre agua (cubeta hidroneumática), el volumen que ocupa este es:

$$V = \frac{(0{,}030\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{(745 - 17{,}5)\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 0{,}75\ \text{L H}_2$$

b) Relacionando H_2SO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$0{,}030\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 0{,}010\ \text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

Como se trata de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$:

$$0{,}010\ \text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \frac{1\ \text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}}{1\ \text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot \frac{360{,}0\ \text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}}{1\ \text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}} = 3{,}6\ \text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$$

4.10. Se tienen 90 g de gas etano, C_2H_6. Suponiendo que el etano es un gas ideal, calcule:
a) Volumen que ocupa a 1 atm y 25 °C.
b) Número de moléculas de etano que hay en los 90 g.
c) Volumen de CO_2 (gas, considerado también ideal) que se puede formar, a la misma presión y temperatura, a partir del etano si la reacción siguiente es completa (ajuste previamente la ecuación química):

$$C_2H_6(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

(Valencia 1998)

El número de moles de gas correspondiente a los 90 g de etano es:

$$90\ \text{g}\ C_2H_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} = 3{,}0\ \text{mol}\ C_2H_6$$

a) Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas en las condiciones dadas es:

$$V = \frac{3{,}0\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 73\ \text{L}\ C_2H_6$$

b) Aplicando el concepto de mol, el número de moléculas correspondiente a esta masa de gas es:

$$3{,}0\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}\ C_2H_6}{1\ \text{mol}\ C_2H_6} = 1{,}8 \cdot 10^{24}\ \text{moléculas}\ C_2H_6$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etano es:

$$2\ C_2H_6(g) + 7\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Relacionando C_2H_6 y CO_2:

$$3{,}0\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_6} = 6{,}0\ \text{mol}\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(6{,}0\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 147\ \text{L}\ CO_2$$

4.11. Por la acción del agua sobre el carburo de aluminio, Al_4C_3, se obtienen metano e hidróxido de aluminio. Si se parte de 3,2 g de carburo de aluminio del 91,3 % de riqueza, calcule el volumen de metano que se obtiene, recogido sobre agua a 16 °C y 736 mmHg, suponiendo una pérdida de gas del 1,8 %. (Dato. Presión de vapor del agua a 16 °C = 13,6 mmHg).

(Valencia 1998)

La ecuación química correspondiente a la reacción química entre Al_4C_3 y H_2O es:

$$Al_4C_3(s) + 12\ H_2O(l) \rightarrow 3\ CH_4(g) + 4\ Al(OH)_3(aq)$$

Relacionando Al_4C_3 con CH_4:

$$3{,}2\ \text{g muestra} \cdot \frac{91{,}3\ \text{g}\ Al_4C_3}{100\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Al_4C_3}{144{,}0\ \text{g}\ Al_4C_3} \cdot \frac{3\ \text{mol}\ CH_4}{1\ \text{mol}\ Al_4C_3} = 6{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ CH_4$$

La cantidad de CH_4 obtenido teniendo en cuenta unas pérdidas del 1,8 % es:

$$6{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ CH_4\ (\text{teo}) \cdot \frac{100\ \text{mol}\ CH_4\ (\text{teórico}) - 1{,}8\ \text{mol}\ CH_4\ (\text{perdido})}{100\ \text{mol}\ CH_4\ (\text{teórico})} = 6{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ CH_4\ (\text{real})$$

Considerando comportamiento ideal y teniendo en cuenta que el gas se encuentra recogido sobre agua:

$$V = \frac{(6{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ CH_4) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (16 + 273{,}15)\ \text{K}}{(736 - 13{,}6)\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 1{,}5\ \text{L}\ CH_4$$

4.12. Para determinar la riqueza de una muestra de zinc se toman 50,0 g de ella y se tratan con una disolución de ácido clorhídrico de densidad 1,18 g cm^{-3} y 35,0 % en peso de HCl, necesitándose para la completa reacción del zinc contenido en la muestra, 129 cm^3 de dicha disolución.
a) Establezca la ecuación química correspondiente a la reacción que tiene lugar.
b) Determine la molaridad de la disolución de ácido clorhídrico.
c) Calcule el porcentaje de zinc en la muestra.
d) ¿Qué volumen de hidrógeno, recogido a 27 °C y a la presión de 710 mmHg, se desprenderá durante el proceso?

(Murcia 1999) (Cantabria 2014)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y Zn es:

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

b) Tomando como base de cálculo 100 g de disolución de HCl de riqueza 35,0 %, su concentración molar es:

$$\frac{35{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 35,0 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1{,}18\ \text{g HCl 35,0 \%}}{1\ \text{cm}^3\ \text{HCl 35,0 \%}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{HCl 35,0 \%}}{1\ \text{L HCl 35,0 \%}} = 11{,}3\ \text{mol L}^{-1}$$

c) La cantidad de HCl que reacciona es:

$$129\ \text{cm}^3\ \text{HCl 35,0 \%} \cdot \frac{11{,}3\ \text{mol HCl}}{10^3\ \text{cm}^3\ \text{HCl 35,0 \%}} = 1{,}46\ \text{mol HCl}$$

Relacionando HCl con Zn:

$$1{,}46\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{2\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} = 47{,}6\ \text{g Zn}$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{47{,}6\ \text{g Zn}}{50\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 95{,}3\ \text{\% Zn}$$

d) Relacionando HCl con H_2:

$$1{,}46\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol HCl}} = 0{,}730\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}730\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{710\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 19{,}2\ \text{L H}_2$$

4.13. Para conocer la composición de una aleación de aluminio y zinc, se trata una muestra de 0,136 g de esta con exceso de ácido clorhídrico y se recogen 129,0 mL de hidrógeno gas en condiciones normales de presión y temperatura. Calcule la cantidad de cada elemento en la aleación expresada como porcentaje en masa.

(Galicia 1999) (Canarias 2000)

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de los metales con HCl son:

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \rightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas desprendido es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 129\ \text{mL H}_2}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L H}_2}{10^3\ \text{mL H}_2} = 5{,}75 \cdot 10^{-3}\ \text{mol H}_2$$

Llamando x e y a las masas de Zn y Mg contenidas en la aleación y relacionando estas cantidades con el H_2 formado se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65{,}4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} + y \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27{,}0 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} = 5{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$x \text{ g Zn} + y \text{ g Al} = 0{,}136 \text{ g aleación}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 0{,}0449 \text{ g Zn} \qquad y = 0{,}0911 \text{ g Al}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}0449 \text{ g Zn}}{0{,}136 \text{ g aleación}} \cdot 100 = 33{,}0 \text{ \% Zn} \qquad \frac{0{,}0911 \text{ g Al}}{0{,}136 \text{ g aleación}} \cdot 100 = 67{,}0 \text{ \% Al}$$

(En el problema propuesto en Canarias 2000 el gas se recoge a 27°C y 1 atm).

4.14. La tostación de la pirita (mineral de disulfuro de hierro) conduce a la obtención de dióxido de azufre y trióxido de dihierro, compuestos que pueden emplearse para la fabricación de ácido sulfúrico y obtención de hierro, respectivamente. Calcule:
a) La cantidad de trióxido de dihierro que podría obtenerse a partir de 100 toneladas de pirita de una riqueza del 86,0 % en disulfuro de hierro, si el rendimiento global del proceso de extracción del mencionado óxido es del 82,0 %.
b) El volumen de disolución de ácido sulfúrico del 98,0 % de riqueza y densidad 1,83 g cm^{-3} que podría obtenerse con la pirita mencionada si el rendimiento global del proceso de obtención de ácido sulfúrico es del 70,0 %.

(Castilla y León 1999)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la tostación de la pirita es:

$$4 \text{ FeS}_2(s) + 11 \text{ O}_2(g) \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3(s) + 8 \text{ SO}_2(g)$$

Relacionando pirita con Fe_2O_3:

$$100 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{86{,}0 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119{,}8 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{4 \text{ mol FeS}_2} = 3{,}59 \cdot 10^5 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$$

Si el rendimiento del proceso es del 82,0 %:

$$3{,}59 \cdot 10^5 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{159{,}6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ t Fe}_2\text{O}_3}{10^6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{82{,}0 \text{ t Fe}_2\text{O}_3 \text{ (real)}}{100 \text{ t Fe}_2\text{O}_3 \text{ (teórico)}} = 47{,}0 \text{ t Fe}_2\text{O}_3$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención del H_2SO_4 es:

$$\text{SO}_2(g) + ½ \text{ O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(aq)$$

Relacionando pirita con SO_2:

$$100 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{86{,}0 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119{,}8 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{8 \text{ mol SO}_2}{4 \text{ mol FeS}_2} = 1{,}44 \cdot 10^6 \text{ mol SO}_2$$

Si el rendimiento del proceso es del 70,0 % la cantidad de H_2SO_4 que se obtiene es:

$$1{,}44 \cdot 10^6 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{70{,}0 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ (real)}}{100 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ (teórico)}} = 1{,}01 \cdot 10^6 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Como el H_2SO_4 es del 98,0 % de riqueza:

$$1{,}01 \cdot 10^6 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98{,}1 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}}{98{,}0 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 1{,}01 \cdot 10^8 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}$$

El volumen correspondiente de disolución es:

$$1{,}01 \cdot 10^8 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}}{1{,}83 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}}{10^6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}} = 55{,}2 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 98,0 \%}$$

4.15. El origen de formación de una cueva se encuentra en la disolución del carbonato de calcio gracias al agua de lluvia que contiene cantidades variables de CO_2, de acuerdo con el proceso:

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq)$$

a) Suponiendo que una cueva subterránea tiene forma esférica y un radio de 4,00 m, que el agua de lluvia contiene en promedio 20,0 mg L^{-1} de CO_2, que la superficie sobre la cueva es plana y, por tanto, el área donde cae la lluvia responsable de la formación de la cueva es circular, de 4,00 m de radio, y que en promedio caen 240 L m^{-2} al año en el lugar donde se ha formado la cueva, calcule el tiempo que ha necesitado para que se formara la cueva.

b) Calcule la concentración (en mol L^{-1} y en mg L^{-1}) que tendría el Ca^{2+} en el agua subterránea de esa cueva, suponiendo que la única fuente de agua fuera la lluvia y la única fuente de calcio fuera la reacción arriba indicada. Si se tomara un litro de agua de la cueva y se evaporara el agua, en estas condiciones, ¿qué cantidad de hidrogenocarbonato de calcio se obtendría?

c) En realidad se ha analizado el agua de la cueva, observándose que tiene la siguiente composición en mg L^{-1}: Ca^{2+} 40,0; Na^+ 13,1; Mg^{2+} 7,8; HCO_3^- 153,0; SO_4^{2-} 23,8 y Cl^- 10,9. Suponiendo que al evaporar un litro de agua mineral, todo el calcio se combina con el bicarbonato, calcule la masa de $Ca(HCO_3)_2$ formado.

d) Si el bicarbonato que sobra se combina con el sodio, calcule la masa de $NaHCO_3$ formado.

e) Si el sodio sobrante se combina con el cloruro, calcule la masa de cloruro de sodio que se forma.

f) Si el cloruro sobrante se combina con el magnesio, calcule la masa de cloruro de magnesio obtenida.

g) Si el magnesio que sobra se combina con el sulfato, calcule la masa de sulfato de magnesio obtenida.

h) Si finalmente el sulfato que sobra se combinara con K^+, ¿cuánto K^+ debería tener el agua (expresado en mg L^{-1}), y que masa de K_2SO_4 se formaría?

(Datos. $V_{esfera} = 4/3\ \pi r^3$; $A_{círculo} = \pi r^2$; densidad $CaCO_3(s)$ = 2,930 g cm^{-3}).

(Valencia 1999)

a) El área sobre la que cae el agua de lluvia es:

$$A = \pi \cdot (4{,}00\ \text{m})^2 = 50{,}3\ \text{m}^2$$

El volumen de agua que cae sobre la cueva en un año es:

$$50{,}3\ \text{m}^2 \cdot \frac{240\ \text{L}}{\text{m}^2\ \text{año}} \cdot 1\ \text{año} = 1{,}21 \cdot 10^4\ \text{L}$$

El volumen de la cueva y, por lo tanto, de $CaCO_3$ que se disuelve es:

$$V = \frac{4}{3}\pi\ (4{,}00\ \text{m})^3 \cdot \frac{10^6\ \text{cm}^3}{1\ \text{m}^3} = 2{,}68 \cdot 10^8\ \text{cm}^3\ CaCO_3$$

Expresando la cantidad anterior en moles:

$$2{,}68 \cdot 10^8\ \text{cm}^3\ CaCO_3 \cdot \frac{2{,}930\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{cm}^3\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3} = 7{,}85 \cdot 10^6\ \text{mol}\ CaCO_3$$

Relacionando $CaCO_3$ y CO_2:

$$7{,}85 \cdot 10^6\ \text{mol}\ CaCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 3{,}46 \cdot 10^8\ \text{g}\ CO_2$$

Relacionando CO_2 y agua de lluvia:

$$3{,}46 \cdot 10^8\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{10^3\ \text{mg}\ CO_2}{1\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{L agua}}{20{,}0\ \text{mg}\ CO_2} = 1{,}73 \cdot 10^{10}\ \text{L agua}$$

El tiempo necesario para recoger ese volumen de agua de lluvia, y por lo tanto, la edad de la cueva es:

$$1{,}73 \cdot 10^{10}\ \text{L agua} \cdot \frac{1\ \text{año}}{1{,}21 \cdot 10^4\ \text{L}} = 1{,}43 \cdot 10^6\ \text{años}$$

b) Teniendo en cuenta que el agua de lluvia contiene 20,0 mg L^{-1} de CO_2, la concentración de Ca^{2+} expresada en mol L^{-1} y mg L^{-1} es:

$$\frac{20{,}0\ \text{mg CO}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{g CO}_2}{10^3\ \text{mg CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca}^{2+}}{1\ \text{mol CO}_2} = 4{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{4{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol Ca}^{2+}}{\text{L}} \cdot \frac{40{,}1\ \text{g Ca}^{2+}}{1\ \text{mol Ca}^{2+}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg Ca}^{2+}}{1\ \text{g Ca}^{2+}} = 18{,}2\ \text{mg L}^{-1}$$

c) Considerando limitante el ion Ca^{2+}, la cantidad de $Ca(HCO_3)_2$ que se obtiene es:

$$40{,}0\ \text{mg Ca}^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mmol Ca}^{2+}}{40{,}1\ \text{mg Ca}^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2}{1\ \text{mmol Ca}^{2+}} \cdot \frac{162{,}1\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2}{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2} = 162\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2$$

d) La cantidad de $NaHCO_3$ obtenido con el ion HCO_3^- sobrante del apartado anterior es:

$$162\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2 - 40{,}0\ \text{mg Ca}^{2+} = 122\ \text{mg HCO}_3^-$$

$$153\ \text{mg HCO}_3^-\ \text{(total)} - 122\ \text{mg HCO}_3^-\ \text{(gastado)} = 31{,}0\ \text{mg HCO}_3^-\ \text{(sobrante)}$$

$$31{,}0\ \text{mg HCO}_3^- \cdot \frac{1\ \text{mmol HCO}_3^-}{61{,}0\ \text{mg HCO}_3^-} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaHCO}_3}{1\ \text{mmol HCO}_3^-} \cdot \frac{84{,}0\ \text{mg NaHCO}_3}{1\ \text{mmol NaHCO}_3} = 42{,}7\ \text{mg NaHCO}_3$$

e) La cantidad de NaCl obtenido con el ion Na^+ sobrante del apartado anterior es:

$$42{,}7\ \text{mg NaHCO}_3 - 31{,}0\ \text{mg HCO}_3^- = 11{,}7\ \text{mg Na}^+$$

$$13{,}1\ \text{mg Na}^+\ \text{(total)} - 11{,}7\ \text{mg Na}^+\ \text{(gastado)} = 1{,}40\ \text{mg Na}^+\ \text{(sobrante)}$$

$$1{,}40\ \text{mg Na}^+ \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}^+}{23{,}0\ \text{mg Na}^+} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mmol Na}^+} \cdot \frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}} = 3{,}56\ \text{mg NaCl}$$

f) La cantidad de $MgCl_2$ obtenido con el ion Cl^- sobrante del apartado anterior es:

$$3{,}56\ \text{mg NaCl} - 1{,}40\ \text{mg Na}^+ = 2{,}16\ \text{mg Cl}^-$$

$$10{,}9\ \text{mg Cl}^-\ \text{(total)} - 2{,}3\ \text{mg Cl}^-\ \text{(gastado)} = 8{,}74\ \text{mg Cl}^-\ \text{(sobrante)}$$

$$8{,}74\ \text{mg Cl}^- \cdot \frac{1\ \text{mmol Cl}^-}{35{,}5\ \text{mg Cl}^-} \cdot \frac{1\ \text{mmol MgCl}_2}{2\ \text{mmol Cl}^-} \cdot \frac{95{,}3\ \text{mg MgCl}_2}{1\ \text{mmol MgCl}_2} = 11{,}7\ \text{mg MgCl}_2$$

▪ La cantidad de $MgSO_4$ obtenido con el ion Mg^{2+} sobrante del apartado anterior es:

$$11{,}7\ \text{mg MgCl}_2 - 8{,}74\ \text{mg Cl}^- = 2{,}96\ \text{mg Mg}^{2+}$$

$$7{,}8\ \text{mg Mg}^{2+}\ \text{(total)} - 2{,}96\ \text{mg Mg}^{2+}\ \text{(gastado)} = 4{,}8\ \text{mg Mg}^{2+}\ \text{(sobrante)}$$

$$4{,}8\ \text{mg Mg}^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mmol Mg}^{2+}}{24{,}3\ \text{mg Mg}^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{mmol MgSO}_4}{1\ \text{mmol Mg}^{2+}} \cdot \frac{120{,}3\ \text{mg MgSO}_4}{1\ \text{mmol MgSO}_4} = 24\ \text{mg MgSO}_4$$

▪ La cantidad de K_2SO_4 (obtenido con el ion SO_4^{2-} sobrante del apartado anterior es:

$$24\ \text{mg K}_2\text{SO}_4 - 4{,}8\ \text{mg Mg}^{2+} = 19\ \text{mg SO}_4^{2-}$$

$$23{,}8\ \text{mg SO}_4^{2-}\ \text{(total)} - 19\ \text{mg SO}_4^{2-}\ \text{(gastado)} = 4{,}8\ \text{mg SO}_4^{2-}\ \text{(sobrante)}$$

$$4{,}8\ \text{mg SO}_4^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}}{96{,}1\ \text{mg SO}_4^{2-}} \cdot \frac{1\ \text{mmol K}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{174{,}2\ \text{mg K}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mmol K}_2\text{SO}_4} = 8{,}7\ \text{mg K}_2\text{SO}_4$$

La masa de ion K^+ necesaria para formar esa cantidad de K_2SO_4 es:

$$8{,}7\ \text{mg K}_2\text{SO}_4 - 4{,}4\ \text{mg SO}_4^{2-} = 4{,}3\ \text{mg K}^+$$

4.16. Un gramo de un producto alimenticio se ataca siguiendo el método de Kjeldahl con ácido sulfúrico y catalizadores adecuados, con lo que todo el nitrógeno se convierte en sulfato de amonio. Después de una serie de tratamientos, el sulfato de amonio se transforma en amoníaco que se recoge sobre 25 mL de ácido sulfúrico 0,10 M. El exceso de ácido se valora con hidróxido de sodio 0,10 M consumiéndose 7,0 mL del mismo. Calcule:
a) El contenido en nitrógeno del producto.
b) El porcentaje de proteínas en el mismo, si la proporción de nitrógeno en ellas es del 16 %.

(Castilla y León 1999)

a) La cantidad total de H_2SO_4 empleado en ambas reacciones de neutralización es:

$$25\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ H_2SO_4}{1\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}} = 2{,}5\ \text{mmol}\ H_2SO_4$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización con NaOH del exceso de H_2SO_4 es:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con H_2SO_4se obtiene el exceso de este:

$$7{,}0\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ H_2SO_4}{2\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}70\ \text{mmol}\ H_2SO_4$$

La cantidad de H_2SO_4 utilizado en la digestión del nitrógeno de la proteína es:

$$2{,}5\ \text{mmol}\ H_2SO_4\ (\text{total}) - 0{,}70\ \text{mmol}\ H_2SO_4\ (\text{exceso}) = 1{,}8\ \text{mmol}\ H_2SO_4\ (\text{digestión})$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y NH_3 es:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NH_3(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando H_2SO_4 con NH_3 y con N:

$$1{,}8\ \text{mmol}\ H_2SO_4 \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ NH_3}{1\ \text{mmol}\ H_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{mmol N}}{1\ \text{mmol}\ NH_3} \cdot \frac{14{,}0\ \text{mg N}}{1\ \text{mmol N}} = 50\ \text{mg N}$$

Relacionando N con proteína:

$$\frac{50\ \text{mg N}}{1{,}0\ \text{g alimento}} \cdot \frac{1\ \text{g N}}{10^3\ \text{mg N}} \cdot \frac{100\ \text{g proteína}}{16\ \text{g N}} \cdot 100 = 31\ \%\ \text{proteína}$$

4.17. En las botellas de agua mineral suele figurar el análisis químico de las sales que contiene y, además, el residuo seco, que corresponde al residuo sólido que deja un litro de agua mineral cuando se evapora a sequedad. Este número no coincide con la suma de las masas de las sustancias disueltas, porque al hervir el agua, algunas sustancias sufren transformaciones, como por ejemplo, los hidrogenocarbonatos que se transforman en carbonatos, con la correspondiente pérdida de dióxido de carbono y agua:

$$Ca(HCO_3)_2(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

El análisis de un agua mineral en mg L^{-1} es el siguiente:

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
40,8	7,8	13,1	124,1	16,6	30,7

a) Compruebe que tiene la misma cantidad de cargas positivas y negativas.
b) Suponiendo que todo el calcio se encuentra en forma de hidrogenocarbonato de calcio y que se producen las pérdidas indicadas en la introducción, calcule el residuo seco al evaporar a sequedad un litro de agua mineral.
c) Si al evaporar a sequedad, todo el sulfato se encuentra en forma de sulfato de sodio, ¿qué masas de sulfato de sodio, cloruro de sodio, cloruro de magnesio y carbonato de calcio se obtienen en el residuo seco?

(Valencia 2000)

a) La cantidad de cationes expresada como mmol de carga positiva, (+), y de aniones expresada como mmol de carga negativa, (−), contenida en un litro de agua mineral es:

$$\left.\begin{aligned} 40{,}8\ \text{mg Ca}^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mmol Ca}^{2+}}{40{,}1\ \text{mg Ca}^{2+}} \cdot \frac{2\ \text{mmol (+)}}{1\ \text{mmol Ca}^{2+}} &= 2{,}03\ \text{mmol (+)} \\ 7{,}8\ \text{mg Mg}^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mmol Mg}^{2+}}{24{,}3\ \text{mg Mg}^{2+}} \cdot \frac{2\ \text{mmol (+)}}{1\ \text{mmol Mg}^{2+}} &= 0{,}64\ \text{mmol (+)} \\ 13{,}1\ \text{mg Na}^{+} \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}^{+}}{23{,}0\ \text{mg Na}^{+}} \cdot \frac{1\ \text{mmol (+)}}{1\ \text{mmol Na}^{+}} &= 0{,}569\ \text{mmol (+)} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad 3{,}24\ \text{mmol (+)}$$

Procediendo de la misma forma con los aniones:

$$\left.\begin{aligned} 124{,}1\ \text{mg HCO}_3^- \cdot \frac{1\ \text{mmol HCO}_3^-}{61{,}0\ \text{mg HCO}_3^-} \cdot \frac{1\ \text{mmol (−)}}{1\ \text{mmol HCO}_3^-} &= 2{,}03\ \text{mmol (−)} \\ 16{,}6\ \text{mg SO}_4^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}}{96{,}1\ \text{mg SO}_4^{2-}} \cdot \frac{2\ \text{mmol (−)}}{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}} &= 0{,}345\ \text{mmol (−)} \\ 30{,}7\ \text{mg Cl}^- \cdot \frac{1\ \text{mmol Cl}^-}{35{,}5\ \text{mg Cl}^-} \cdot \frac{1\ \text{mmol (−)}}{1\ \text{mmol Cl}^-} &= 0{,}865\ \text{mmol (−)} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad 3{,}24\ \text{mmol (−)}$$

Haciendo un balance de cargas, se observa que coincide el número de cargas positivas con el de cargas negativas, lo cual es razonable ya que la materia es eléctricamente neutra.

b) El residuo seco estará formado por las masas de los cationes y aniones y se calcula restándole la pérdida de masa que se produce y que es debida a los gases (CO_2 y H_2O) que se liberan en la reacción:

$$m_{\text{residuo seco}} = m_{\text{iones}} - m_{\text{gases}}$$

Los valores de todas estas masas son:

$$m_{\text{iones}} = [(40{,}8 + 7{,}8 + 13{,}1) + (124{,}1 + 16{,}6 + 30{,}7)]\ \text{mg} = 233\ \text{mg}$$

Suponiendo que el Ca^{2+} y el HCO_3^- reaccionan completamente entre sí:

$$m_{\text{Ca(HCO}_3)_2} = 40{,}8\ \text{mg Ca}^{2+} + 124{,}1\ \text{mg HCO}_3^- = 165\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2$$

Relacionando $Ca(HCO_3)_2$ con los gases formados:

$$165\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2}{162{,}1\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2} \cdot \frac{44{,}0\ \text{mg CO}_2}{1\ \text{mmol CO}_2} = 44{,}8\ \text{mg CO}_2$$

$$165\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2}{162{,}1\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{O}}{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2} \cdot \frac{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} = 18{,}3\ \text{mg H}_2\text{O}$$

Se obtiene que, $m_{\text{gases}} = (44{,}8 + 18{,}3)\ \text{mg} = 63{,}1\ \text{mg}$.

La masa del residuo seco es:

$$m_{\text{residuo seco}} = 233\ \text{mg iones} - 63{,}1\ \text{mg gases} = 170\ \text{mg}$$

c) Las masas de las sales contenidas en las botella y que forman parte el residuo seco son:

- Na_2SO_4 (considerando limitante el ion SO_4^{2-}):

$$16{,}6\ \text{mg SO}_4^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}}{96{,}1\ \text{mg SO}_4^{2-}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{142{,}0\ \text{mg Na}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_4} = 24{,}6\ \text{mg Na}_2\text{SO}_4$$

- NaCl (obtenido con el ion Na^+ sobrante de la reacción con SO_4^{2-}):

$$16{,}6\ \text{mg SO}_4^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}}{96{,}1\ \text{mg SO}_4^{2-}} \cdot \frac{2\ \text{mmol Na}^+}{1\ \text{mmol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{23{,}0\ \text{mg Na}^+}{1\ \text{mmol Na}^+} = 8{,}0\ \text{mg Na}^+$$

$$13{,}1\ \text{mg Na}^+\ \text{(total)} - 8{,}0\ \text{mg Na}^+\ \text{(gastado)} = 5{,}1\ \text{mg Na}^+\ \text{(sobrante)}$$

$$5{,}1\ \text{mg Na}^+ \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}^+}{23{,}0\ \text{mg Na}^+} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mmol Na}^+} \cdot \frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}} = 13\ \text{mg NaCl}$$

▪ $MgCl_2$ (obtenido con el Cl^- sobrante de la reacción con Na^+):

$$7{,}8\ \text{mg Mg}^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mmol Mg}^{2+}}{24{,}3\ \text{mg Mg}^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{mmol MgCl}_2}{1\ \text{mmol Mg}^{2+}} \cdot \frac{95{,}3\ \text{mg MgCl}_2}{1\ \text{mmol MgCl}_2} = 31\ \text{mg MgCl}_2$$

▪ $CaCO_3$ (formado a partir del $Ca(HCO_3)_2$):

$$165\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2}{162{,}1\ \text{mg Ca(HCO}_3)_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol CaCO}_3}{1\ \text{mmol Ca(HCO}_3)_2} \cdot \frac{100{,}1\ \text{mg CaCO}_3}{1\ \text{mmol CaCO}_3} = 102\ \text{mg CaCO}_3$$

4.18. A un laboratorio llega una muestra húmeda que es una mezcla de carbonatos de calcio y magnesio de la que se desea conocer la composición porcentual. Para ello se pesan 2,250 g de la misma y se calcinan en un crisol de porcelana hasta su total descomposición a los óxidos correspondientes. En el proceso se desprende dióxido de carbono gaseoso, que medido a 1,50 atm y 30 °C, ocupa un volumen de 413,1 cm³. Una vez frío el crisol se procede a su pesada, llegando a la conclusión de que el residuo sólido procedente de la calcinación tiene una masa de 1,120 g. Calcule la composición porcentual de la mezcla.

(Castilla y León 2000)

Las ecuaciones químicas correspondientes a la descomposición térmica de ambos carbonatos son:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{1{,}50\ \text{atm} \cdot 413{,}1\ \text{cm}^3}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} = 2{,}49 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Llamando x e y a las masas de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ contenidas en la mezcla y relacionando estas cantidades con el CO_2 formado:

$$\left.\begin{array}{l} x\ \text{g CaCO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaCO}_3} = \dfrac{x}{100}\ \text{mol CO}_2 \\ y\ \text{g MgCO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol MgCO}_3}{84{,}3\ \text{g MgCO}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol MgCO}_3} = \dfrac{y}{84{,}3}\ \text{mol CO}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{x}{100} + \frac{y}{84{,}3} = 2{,}49 \cdot 10^{-2}$$

Relacionando las masas de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ con el CaO y MgO formados:

$$\left.\begin{array}{l} x\ \text{g CaCO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CaO}}{1\ \text{mol CaCO}_3} \cdot \dfrac{56{,}1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}} = \dfrac{56{,}0\ x}{100{,}1}\ \text{g CaO} \\ y\ \text{g MgCO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol MgCO}_3}{84{,}3\ \text{g MgCO}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol MgO}}{1\ \text{mol MgCO}_3} \cdot \dfrac{40{,}3\ \text{g MgO}}{1\ \text{mol MgO}} = \dfrac{40{,}3\ y}{84{,}3}\ \text{g MgO} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{56{,}1\ x}{100{,}1} + \frac{84{,}3\ y}{84{,}3} = 1{,}12$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 0{,}717\ \text{g CaCO}_3 \qquad y = 1{,}50\ \text{g MgCO}_3$$

El porcentaje de cada carbonato respecto de la muestra húmeda es:

$$\frac{0{,}717\ \text{g CaCO}_3}{2{,}25\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 31{,}9\ \%\ \text{CaCO}_3 \qquad \frac{1{,}50\ \text{g MgCO}_3}{2{,}25\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 66{,}8\ \%\ \text{MgCO}_3$$

4.19. Una muestra de 3,0 g de una mezcla de cloruro de amonio, NH_4Cl, y cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en 60 cm^3 de una disolución de hidróxido de sodio que contiene 26 g L^{-1} de NaOH. Se hierve la disolución resultante hasta conseguir el desprendimiento de todo el amoníaco formado. El exceso de NaOH se valora, hasta su neutralización, con 24 cm^3 de una disolución de ácido sulfúrico que contiene 39,5 g L^{-1} de H_2SO_4. Calcule el contenido de cloruro de amonio en la muestra original.

(Murcia 2001) (Granada 2017) (Málaga 2019)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre NaOH y NH_4Cl es:

$$NH_4Cl(s) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NH_3(g) + H_2O(l)$$

La cantidad de NaOH que reacciona con NH_4Cl se obtienen mediante la diferencia entre la cantidad total y la que se consume con H_2SO_4.

▪ Cantidad total de NaOH que reacciona con ambas sustancias:

$$60 \text{ mL dis} \cdot \frac{1 \text{ L dis}}{10^3 \text{ mL dis}} \cdot \frac{26 \text{ g NaOH}}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40{,}0 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{10^3 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 39 \text{ mmol NaOH}$$

▪ Cantidad de NaOH en exceso que reacciona con H_2SO_4:

La ecuación química correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y NaOH es:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionado la disolución de H_2SO_4 de 39,5 g L^{-1} con NaOH:

$$24 \text{ mL dis} \cdot \frac{1 \text{ L dis}}{10^3 \text{ mL dis}} \cdot \frac{39{,}5 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \cdot \frac{10^3 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 19 \text{ mmol NaOH}$$

▪ Cantidad de NaOH que reacciona con NH_4Cl:

$$39 \text{ mmol NaOH (total)} - 19 \text{ mmol NaOH (exceso)} = 20 \text{ mmol NaOH (gastado)}$$

Relacionando NaOH y NH_4Cl:

$$20 \text{ mmol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mmol } NH_4Cl}{1 \text{ mmol NaOH}} \cdot \frac{53{,}5 \text{ mg } NH_4Cl}{1 \text{ mmol } NH_4Cl} \cdot \frac{1 \text{ g } NH_4Cl}{10^3 \text{ mg } NH_4Cl} = 1{,}1 \text{ g } NH_4Cl$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1{,}1 \text{ g } NH_4Cl}{3{,}0 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 37\ \%\ NH_4Cl$$

4.20. En el origen de la Tierra, la corteza sólida estaba rodeada de una atmósfera que estaba constituida por CH_4, NH_3, CO_2, H_2 y vapor de agua. Esta atmósfera, sometida a la radiación solar, descargas eléctricas y erupciones volcánicas, originó el medio químico en el que se formaron los primeros seres vivos.
En 1952, Stanley Miller y Harold Urey introdujeron en un aparato CH_4, NH_3, CO_2, H_2 y después de someter la mezcla a la acción de descargas eléctricas, comprobaron al cabo de unos días la formación de moléculas sencillas como:

HCHO (formaldehído o metanal)	**$CH_3CHOHCOOH$ (ácido láctico)**
NH_2CH_2COOH (glicina)	**NH_2CONH_2 (urea)**

En una experiencia de laboratorio, que reproduce el experimento de Miller y Urey, se partió exclusivamente de CH_4, NH_3 y H_2O. Al final de la experiencia el análisis dio el siguiente resultado:

0,1273 g de formaldehído	**0,0543 g de ácido láctico**
0,1068 g de ácido acético	**0,1190 g de urea**
0,0962 g de glicina	**y cierta cantidad de hidrógeno molecular.**

Calcule la masa de las tres sustancias de partida y la cantidad de moles de hidrógeno molecular al final de la experiencia.

(Valencia 2001)

En los productos obtenidos, el carbono procede del CH_4, el oxígeno del H_2O y el nitrógeno del NH_3.

▪ La ecuación química correspondiente a la formación de formaldehído, CH_2O, es:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_2O(g) + 2\ H_2(g)$$

Realizando todos los cálculos en mg y mmol, la cantidad de formaldehído obtenido es:

$$0{,}1273\ g\ CH_2O \cdot \frac{10^3\ mg\ CH_2O}{1\ g\ CH_2O} \cdot \frac{1\ mmol\ CH_2O}{30{,}0\ mg\ CH_2O} = 4{,}24\ mmol\ CH_2O$$

Relacionando la cantidad de formaldehído con las sustancias de partida y con el H_2 formado:

$$4{,}24\ mmol\ CH_2O \cdot \frac{1\ mmol\ CH_4}{1\ mmol\ CH_2O} \cdot \frac{16{,}0\ mg\ CH_4}{1\ mmol\ CH_4} = 67{,}9\ mg\ CH_4$$

$$4{,}24\ mmol\ CH_2O \cdot \frac{1\ mmol\ H_2O}{1\ mmol\ CH_2O} \cdot \frac{18{,}0\ mg\ H_2O}{1\ mmol\ H_2O} = 76{,}4\ mg\ H_2O$$

$$4{,}24\ mmol\ CH_2O \cdot \frac{2\ mmol\ H_2}{1\ mmol\ CH_2O} = 8{,}48\ mmol\ H_2$$

▪ La ecuación química correspondiente a la formación de ácido láctico, $C_3H_6O_3$, es:

$$3\ CH_4(g) + 3\ H_2O(g) \rightarrow C_3H_6O_3(g) + 6\ H_2(g)$$

La cantidad de ácido láctico obtenido es:

$$0{,}0543\ g\ C_3H_6O_3 \cdot \frac{10^3\ mg\ C_3H_6O_3}{1\ g\ C_3H_6O_3} \cdot \frac{1\ mmol\ C_3H_6O_3}{90{,}0\ mg\ C_3H_6O_3} = 0{,}603\ mmol\ C_3H_6O_3$$

Relacionando la cantidad de ácido láctico con las sustancias de partida y con el H_2 formado:

$$0{,}603\ mmol\ C_3H_6O_3 \cdot \frac{3\ mmol\ CH_4}{1\ mmol\ C_3H_6O_3} \cdot \frac{16{,}0\ mg\ CH_4}{1\ mmol\ CH_4} = 28{,}9\ mg\ CH_4$$

$$0{,}603\ mmol\ C_3H_6O_3 \cdot \frac{3\ mmol\ H_2O}{1\ mmol\ C_3H_6O_3} \cdot \frac{18{,}0\ mg\ H_2O}{1\ mmol\ H_2O} = 32{,}6\ mg\ H_2O$$

$$0{,}603\ mmol\ C_3H_6O_3 \cdot \frac{6\ mmol\ H_2}{1\ mmol\ C_3H_6O_3} = 3{,}62\ mmol\ H_2$$

▪ La ecuación química correspondiente a la formación de ácido acético, $C_2H_4O_2$, es:

$$2\ CH_4(g) + 2\ H_2O(g) \rightarrow C_2H_4O_2(g) + 4\ H_2(g)$$

La cantidad de ácido acético obtenido es:

$$0{,}1068\ g\ C_2H_4O_2 \cdot \frac{10^3\ mg\ C_2H_4O_2}{1\ g\ C_2H_4O_2} \cdot \frac{1\ mmol\ C_2H_4O_2}{60{,}0\ mg\ C_2H_4O_2} = 1{,}78\ mmol\ C_2H_4O_2$$

Relacionando la cantidad de ácido acético con las sustancias de partida y con el H_2 formado:

$$1{,}78\ mmol\ C_2H_4O_2 \cdot \frac{2\ mmol\ CH_4}{1\ mmol\ C_2H_4O_2} \cdot \frac{16{,}0\ mg\ CH_4}{1\ mmol\ CH_4} = 57{,}0\ mg\ CH_4$$

$$1{,}78\ mmol\ C_2H_4O_2 \cdot \frac{2\ mmol\ H_2O}{1\ mmol\ C_2H_4O_2} \cdot \frac{18{,}0\ mg\ H_2O}{1\ mmol\ H_2O} = 64{,}1\ mg\ H_2O$$

$$1{,}78\ mmol\ C_2H_4O_2 \cdot \frac{4\ mmol\ H_2}{1\ mmol\ C_2H_4O_2} = 7{,}12\ mmol\ H_2$$

▪ La ecuación química correspondiente a la formación de urea, CON_2H_4, es:

$$CH_4(g) + H_2O(g) + 2\ NH_3(g) \rightarrow CON_2H_4(g) + 4\ H_2(g)$$

La cantidad de urea obtenida es:

$$0{,}1190\ \text{g CON}_2\text{H}_4 \cdot \frac{10^3\ \text{mg CON}_2\text{H}_4}{1\ \text{g CON}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol CON}_2\text{H}_4}{60{,}0\ \text{g CON}_2\text{H}_4} = 1{,}98\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4$$

Relacionando la cantidad de urea con las sustancias de partida y con el H_2 formado:

$$1{,}98\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1\ \text{mmol CH}_4}{1\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4} \cdot \frac{16{,}0\ \text{mg CH}_4}{1\ \text{mmol CH}_4} = 31{,}7\ \text{mg CH}_4$$

$$1{,}98\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{O}}{1\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4} \cdot \frac{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} = 35{,}7\ \text{mg H}_2\text{O}$$

$$1{,}98\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4 \cdot \frac{2\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4} \cdot \frac{17{,}0\ \text{mg NH}_3}{1\ \text{mmol NH}_3} = 67{,}4\ \text{mg NH}_3$$

$$1{,}98\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4 \cdot \frac{4\ \text{mmol H}_2}{1\ \text{mmol CON}_2\text{H}_4} = 7{,}92\ \text{mmol H}_2$$

▪ La ecuación química correspondiente a la formación de glicina, $C_2H_5NO_2$, es:

$$2\ \text{CH}_4(\text{g}) + 2\ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2(\text{g}) + 5\ \text{H}_2(\text{g})$$

La cantidad de glicina obtenida es:

$$0{,}0962\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \frac{10^3\ \text{mg C}_2\text{H}_5\text{NO}_2}{1\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2}{75{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} = 1{,}28\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$$

Relacionando la cantidad de glicina con las sustancias de partida y con el H_2 formado:

$$1{,}28\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mmol CH}_4}{1\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} \cdot \frac{16{,}0\ \text{mg CH}_4}{1\ \text{mmol CH}_4} = 41{,}0\ \text{mg CH}_4$$

$$1{,}28\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mmol H}_2\text{O}}{1\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} \cdot \frac{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} = 46{,}2\ \text{mg H}_2\text{O}$$

$$1{,}28\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} \cdot \frac{17{,}0\ \text{mg NH}_3}{1\ \text{mmol NH}_3} = 21{,}8\ \text{mg NH}_3$$

$$1{,}28\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \frac{5\ \text{mmol H}_2}{1\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} = 6{,}40\ \text{mmol H}_2$$

Presentando los resultados obtenidos en forma de tabla:

Sustancia	m (mg)
CH_2O	127,3
$C_3H_6O_3$	54,3
$C_2H_4O_2$	106,8
CON_2H_4	119,0
$C_2H_5NO_2$	96,2
Total	504

m (mg)			n (mmol)
CH_4	H_2O	NH_3	H_2
67,9	76,4	—	8,48
28,9	32,6	—	3,62
57,0	64,1	—	7,12
31,7	35,7	67,4	7,92
41,0	46,2	21,8	6,40
227	255	89,2	33,5

4.21. La fermentación de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, para producir etanol tiene lugar de acuerdo con la reacción (no ajustada):

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$$

Calcule la cantidad de etanol, en kg, que produciría la fermentación de 2,50 kg de glucosa si el rendimiento de la reacción es del 25 %.

(Valencia 2001)

La ecuación química ajustada correspondiente a la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ CH_3CH_2OH(l) + 2\ CO_2(g)$$

Relacionando glucosa con etanol:

$$2{,}5\ \text{kg}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6}{1\ \text{kg}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = 27{,}8\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH$$

$$27{,}8\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH \cdot \frac{46{,}0\ \text{g}\ CH_3CH_2OH}{1\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH} \cdot \frac{1\ \text{kg}\ CH_3CH_2OH}{10^3\ \text{g}\ CH_3CH_2OH} = 1{,}28\ \text{kg}\ CH_3CH_2OH$$

Teniendo en cuenta un rendimiento del 25 %:

$$1{,}28\ \text{kg}\ CH_3CH_2OH \cdot \frac{25\ \text{kg}\ CH_3CH_2OH\ \text{(real)}}{100\ \text{kg}\ CH_3CH_2OH\ \text{(total)}} = 0{,}32\ \text{kg}\ CH_3CH_2OH$$

4.22. Para determinar la composición de un "bicarbonato de sodio" comercial, formado por una mezcla de hidrogenocarbonato de sodio y carbonato de sodio, junto con pequeñas cantidades de agua y sales amónicas volátiles, se pesan 0,9985 g de sustancia que se disuelven en agua y acidifican con ácido sulfúrico. El dióxido de carbono que se desprende se absorbe en disolución de hidróxido de potasio, comprobándose un aumento de masa de 0,5003 g en el aparato de absorción.
La disolución sulfúrica se evapora a sequedad y se pesa el residuo una vez calcinado, obteniéndose un valor de 0,8362 g.
a) Calcule el porcentaje de los carbonatos ácido y neutro existentes en la muestra original.
b) Explique cómo hubiera realizado prácticamente en el laboratorio la determinación señalada.

(Castilla y León 2001)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la reacción de los componentes de la mezcla con H_2SO_4 son:

$$Na_2CO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$2\ NaHCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Llamando x e y a los moles de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ contenidos en la mezcla y relacionando estas cantidades con el CO_2 absorbido:

$$\left.\begin{array}{l} x\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot \dfrac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 44{,}0\ x\ \text{g}\ CO_2 \\ \\ y\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} \cdot \dfrac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 44{,}0\ y\ \text{g}\ CO_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad 44{,}0\ x + 44{,}0\ y = 0{,}5003$$

Relacionando los moles de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ con el Na_2SO_4 que queda después de evaporar a sequedad:

$$\left.\begin{array}{l} x\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ Na_2SO_4}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot \dfrac{142{,}0\ \text{g}\ Na_2SO_4}{1\ \text{mol}\ Na_2SO_4} = 142{,}0\ x\ \text{g}\ Na_2SO_4 \\ \\ y\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ Na_2SO_4}{2\ \text{mol}\ NaHCO_3} \cdot \dfrac{142{,}0\ \text{g}\ Na_2SO_4}{1\ \text{mol}\ Na_2SO_4} = 71{,}00\ y\ Na_2SO_4 \end{array}\right\} \rightarrow 142{,}0\ x + 71{,}00\ y = 0{,}8362$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$x = 4{,}07 \cdot 10^{-4}$ mol Na_2CO_3 $\qquad$ $y = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$ mol $NaHCO_3$

El porcentaje de cada compuesto respecto de la muestra original es:

$$\frac{4{,}07 \cdot 10^{-4} \text{ mol } Na_2CO_3}{0{,}9985 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{106{,}0 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} \cdot 100 = 4{,}32 \text{ \% } Na_2CO_3$$

$$\frac{1{,}10 \cdot 10^{-2} \text{ mol } NaHCO_3}{0{,}9985 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{84{,}0 \text{ g } NaHCO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} \cdot 100 = 92{,}5 \text{ \% } NaHCO_3$$

b) Se tara un matraz Erlenmeyer y se pesa la mezcla original, se añade agua y se tapa con un tapón con dos orificios, uno para colocar un tubo de seguridad por el que se echa el ácido sulfúrico y otro por el que se conecta un tubo de silicona que permita la salida del dióxido de carbono gaseoso hacia la disolución de hidróxido de potasio contenida en otro matraz Erlenmeyer.

Se pesa la disolución de hidróxido de potasio antes y después de que pase el gas. La diferencia de masa proporciona la masa de dióxido de carbono liberado por la mezcla.

Se toma la disolución que queda en el matraz Erlenmeyer y se pasa a una cápsula de porcelana, previamente tarada. Se pesa y se calienta a sequedad. Se deja enfriar y se vuelve a pesar. La diferencia de peso proporciona la masa de sulfato de sodio formado.

4.23. El fosfato tricálcico, principal componente de la roca fosfática, es insoluble en agua y, por lo tanto, no puede utilizarse como abono. Por reacción con ácido sulfúrico se origina una mezcla de dihidrogenofosfato de calcio y sulfato de calcio. Esa mezcla, que se conoce con el nombre de "superfosfato de cal", sí que es soluble en agua.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow Ca(HPO_4)_2 + 2\ CaSO_4$$

Se desea obtener una tonelada de superfosfato de cal a partir de roca fosfática que contiene 70,0 % de riqueza en peso de fosfato de calcio y de ácido sulfúrico del 93,0 % de riqueza y densidad 1,75 g mL^{-1}. Calcule el peso de mineral necesario y el volumen de ácido consumido, sabiendo que se requiere un exceso de ácido del 10,0 % y que el rendimiento del proceso es del 90,0 %.
¿Qué porcentaje de Ca, S y P contiene el superfosfato?

(Valencia 2002) (Cantabria 2017)

El superfosfato de cal es una mezcla formada por:

$$\left.\begin{array}{r} 1 \text{ mol } Ca(HPO_4)_2 \cdot \dfrac{234{,}1 \text{ g } Ca(HPO_4)_2}{1 \text{ mol } Ca(HPO_4)_2} = 234{,}1 \text{ g } Ca(HPO_4)_2 \\ 2 \text{ mol } CaSO_4 \cdot \dfrac{136{,}1 \text{ g } CaSO_4}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 272{,}2 \text{ g } CaSO_4 \end{array}\right\} \rightarrow \quad 506{,}3 \text{ g mezcla}$$

Se desea obtener 1 t de mezcla y como el rendimiento es del 90,0 %, la cantidad teórica a producir es:

$$x \text{ t mezcla (teórica)} \cdot \frac{90{,}0 \text{ t mezcla (real)}}{100 \text{ t mezcla (teórica)}} = 1{,}00 \text{ t mezcla (real)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}11 \text{ t mezcla}$$

Relacionando la mezcla con uno de sus componentes, por ejemplo, $CaSO_4$:

$$1{,}11 \text{ t mezcla} \cdot \frac{10^6 \text{ g mezcla}}{1 \text{ t mezcla}} \cdot \frac{2 \text{ mol } CaSO_4}{506{,}3 \text{ g mezcla}} = 4{,}39 \cdot 10^3 \text{ mol } CaSO_4$$

Relacionando $CaSO_4$ con $Ca_3(PO_4)_2$:

$$4{,}39 \cdot 10^3 \text{ mol } CaSO_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } Ca_3(PO_4)_2}{2 \text{ mol } CaSO_4} \cdot \frac{310{,}3 \text{ g } Ca_3(PO_4)_2}{1 \text{ mol } Ca_3(PO_4)_2} = 6{,}80 \cdot 10^5 \text{ g } Ca_3(PO_4)_2$$

Como la roca fosfática tiene una riqueza del 70,0 % en $Ca_3(PO_4)_2$:

$$6{,}80 \cdot 10^5 \text{ g } Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{100 \text{ g roca}}{70{,}0 \text{ g } Ca_3(PO_4)_2} \cdot \frac{1 \text{ kg roca}}{10^3 \text{ g roca}} = 971 \text{ kg roca}$$

Relacionando $CaSO_4$ con H_2SO_4:

$$4{,}39\cdot10^3 \text{ mol } CaSO_4 \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mol } CaSO_4} \cdot \frac{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 4{,}31\cdot10^5 \text{ g } H_2SO_4$$

Como se utiliza una disolución de H_2SO_4 del 93,0 % de riqueza:

$$4{,}31\cdot10^5 \text{ g } H_2SO_4 \cdot \frac{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 93,0 \%}}{93{,}0 \text{ g } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 93,0 \%}}{1{,}75 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 93,0 \%}} = 2{,}65\cdot10^5 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 93,0 \%}$$

Tiendo en cuenta que se añade un exceso del 10,0 % de la disolución de H_2SO_4:

$$2{,}65\cdot10^5 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 93,0 \%} \cdot \frac{110 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 93,0 \% (exceso)}}{100 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 93,0 \% (real)}} = 2{,}92\cdot10^5 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 93,0 \%}$$

Los porcentajes de Ca, S y P en el superfosfato son, respectivamente:

$$\frac{3 \text{ mol Ca}}{506{,}0 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{40{,}1 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} \cdot 100 = 23{,}7 \text{ \% Ca}$$

$$\frac{2 \text{ mol S}}{506{,}0 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{32{,}1 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \cdot 100 = 12{,}7 \text{ \% S}$$

$$\frac{2 \text{ mol P}}{506{,}0 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{31{,}0 \text{ g P}}{1 \text{ mol P}} \cdot 100 = 12{,}3 \text{ \% P}$$

4.24. A) La industria química utiliza grandes cantidades de ácidos. De hecho entre los diversos productos químicos de más producción de la industria española (tanto orgánicos como inorgánicos) está el ácido nítrico que encuentra sus principales aplicaciones en las industrias de los fertilizantes, explosivos y fabricación de productos químicos.

a) En un frasco comercial de ácido clorhídrico concentrado se leen las siguientes inscripciones:

masa molecular: 36,46 densidad: 1,19 g mL^{-1} riqueza en peso: 36 %

a1) ¿Cuántos mL del ácido se necesitan para preparar 250 mL de disolución de HNO_3 2,0 M?

a2) ¿Cuántos mL de HCl 2,00 M son necesarios para alcanzar el punto de equivalencia en una titulación de 50,0 mL de hidróxido de amonio 0,500 M? Justifique, cualitativamente si en el punto de equivalencia el pH será ácido, básico o neutro.

b) Se le dio a un estudiante un ácido desconocido, que podía ser ácido acético, (CH_3COOH), ácido pirúvico ($CH_3COCOOH$) o ácido propiónico (CH_3CH_2COOH). El estudiante preparó una disolución del ácido desconocido disolviendo 0,100 g del mismo en 50,0 mL de agua. A continuación, valoró la disolución hasta el punto de equivalencia consumiéndose 11,3 mL de una disolución de NaOH 0,100 M. Identifique razonadamente el ácido desconocido.

B) El $CaCO_3$ se utiliza en muchos productos. Por ejemplo, en la fabricación de papel para darle brillo, opacidad, suavidad y capacidad de absorber bien la tinta. También se utiliza como materila de relleno de plásticos, caucho y adhesivos, así como en alimentos, cosmética y fármacos.

La acción de los ácidos sobre el $CaCO_3$ descompone este material liberando CO_2 según la siguiente ecuación química (en la que se ja elegido el HCl como ácido reactivo):

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Una muestra de 0,4348 g de mármol ($CaCO_3$ que contiene SiO_2 como impureza) se trata con 50,0 mL de HCl 0,136 M. Después de expulsar por ebullición el CO_2 originado, el exceso de ácido clorhídrico consume 5,45 mL de hidróxido de sodio 0,13923 M para su neutralización. Calcule el porcentaje de $CaCO_3$ y de SiO_2 en el mármol.

(Sevilla 2002) (Sevilla 2004) (Sevilla 2005)

a1) La masa de HCl que se necesita para preparar la disolución 2,0 M es:

$$250 \text{ mL HCl 2,0 M} \cdot \frac{1 \text{ L HCl 2,0 M}}{10^3 \text{ mL HCl 2,0 M}} \cdot \frac{2{,}0 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl 2,0 M}} \cdot \frac{36{,}46 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 18 \text{ g HCl}$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 36 %:

$$18\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 36 \%}}{36\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 36 \%}}{1{,}19\ \text{g HCl 36 \%}} = 42\ \text{mL HCl 36 \%}$$

a2) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NH}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de soluto contenido en la disolución básica es:

$$50{,}0\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M} \cdot \frac{0{,}500\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M}} = 2{,}50\ \text{mmol NH}_3$$

Relacionando NH_3 y HCl 2,00 M:

$$2{,}50\ \text{mmol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 2,00 M}}{2{,}00\ \text{mmol HCl}} = 12{,}5\ \text{mL HCl 2,00 M}$$

Como reaccionan cantidades estequiométricas, en el punto de equivalencia solo hay NH_4NO_3:

$$\text{NH}_4\text{Cl(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

El ion cloruro no se hidroliza ya que es la base débil conjugada del ácido clorhídrico (ácido fuerte); mientras que el ion amonio es el ácido débil conjugado del amoniaco (base débil) que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{NH}_3\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

Como se observa, en esta reacción se producen iones H_3O^+, luego el pH de la disolución es ácido.

b) Llamando HX al ácido desconocido, la ecuación correspondiente a la reacción de neutralización del mismo es:

$$\text{HX(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaX(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de HX neutralizado con NaOH es:

$$11{,}3\ \text{mL NaOH 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HX}}{1\ \text{mol NaOH}} = 1{,}13\ \text{mmol HX}$$

Relacionando masa y moles del ácido HX se obtiene su masa molar:

$$\frac{0{,}100\ \text{g HX}}{1{,}13\ \text{mmol HX}} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol HX}}{1\ \text{mol HX}} = 88{,}5\ \text{g mol}^{-1}$$

Las masas molares para los ácidos propuestos son:

acético (CH_3COOH)	propiónico (CH_3CH_2COOH)	pirúvico ($CH_3COCOOH$)
$M_r = 60$	$M_r = 74$	$M_r = 88$

Como la masa molar obtenida a partir de la reacción de neutralización coincide con la del ácido pirúvico, quiere decir que esta es la sustancia problema.

B) La cantidad total de HCl que se utiliza para tratar el mármol es:

$$50{,}0\ \text{mL HCl 0,136 M} \cdot \frac{0{,}136\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,136 M}} = 6{,}80\ \text{mmol HCl}$$

El HCl en exceso se neutraliza con NaOH de acuerdo la con reacción que muestra la siguiente ecuación química:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de HCl neutralizado con NaOH es:

$$5{,}45\ \text{mL NaOH 0,13923 M} \cdot \frac{0{,}13923\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,13923 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol NaOH}} = 0{,}759\ \text{mmol HCl}$$

Realizando un balance de materia de HCl se determina la cantidad de este que ha reaccionado con $CaCO_3$:

$$6{,}80 \text{ mmol HCl (total)} - 0{,}759 \text{ mmol HCl (NaOH)} = 6{,}04 \text{ mmol HCl (CaCO}_3\text{)}$$

Relacionando HCl con $CaCO_3$:

$$6{,}04 \text{ mmol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mmol CaCO}_3}{2 \text{ mmol HCl}} \cdot \frac{100{,}1 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{ mmol CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ g CaCO}_3}{10^3 \text{ mg CaCO}_3} = 0{,}302 \text{ g CaCO}_3$$

La riqueza en $CaCO_3$ del mármol es:

$$\frac{0{,}302 \text{ mg CaCO}_3}{0{,}4348 \text{ g mármol}} \cdot 100 = 69{,}5 \text{ \% CaCO}_3$$

El resto del mármol, es 30,5 % SiO_2.

(En Sevilla 2004 se propone el mismo problema cambiando el HCl del 36 % por HNO_3 del 60 % y el apartado B solo se pregunta en Sevilla 2005).

4.25. Cuando el gas H_2 obtenido al hacer reaccionar 41,6 g de Al con un exceso de HCl se hace pasar sobre una cantidad en exceso de CuO:

$Al(s) + HCl(aq) \rightarrow AlCl_3(aq) + H_2(g)$

$H_2(g) + CuO(s) \rightarrow Cu(s) + H_2O(l)$

a) ¿Cuántos gramos de Cu se obtendrán?

b) ¿Cuál sería el rendimiento si se obtuvieran 120 g de Cu?

(Canarias 2002)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones propuestas son:

$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \rightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

$$H_2(g) + 2\ CuO(s) \rightarrow Cu(s) + H_2O(l)$$

Relacionando Al y Cu:

$$41{,}6 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27{,}0 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{63{,}5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 147 \text{ g Cu}$$

b) Para calcular el rendimiento del proceso se relacionan las cantidades real y teórica de Cu:

$$\frac{120 \text{ g Cu (real)}}{147 \text{ g Cu (teórico)}} \cdot 100 = 81{,}6 \text{ \%}$$

4.26. Al hacer reaccionar con oxígeno 5,408 g de una aleación de Mg y Al, se obtiene como residuo una mezcla de los óxidos de ambos metales que pesa 9,524 g. Determine el porcentaje en peso del Mg en la aleación.

(Extremadura 2003)

Las ecuaciones químicas correspondientes a la oxidación de ambos metales son:

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MgO(s)$$

$$4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Al_2O_3(s)$$

Llamando x e y, respectivamente, a los moles de Mg y Al contenidos en la muestra de aleación se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ mol Mg} \cdot \frac{24{,}3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} + y \text{ mol Al} \cdot \frac{27{,}0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 5{,}408 \text{ g aleación}$$

$$x \text{ mol Mg} \cdot \frac{2 \text{ mol MgO}}{2 \text{ mol Mg}} \cdot \frac{40{,}3 \text{ g MgO}}{1 \text{ mol MgO}} + y \text{ mol Al} \cdot \frac{2 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{4 \text{ mol Al}} \cdot \frac{102{,}0 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 9{,}524 \text{ g óxidos}$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$x = 0{,}123$ mol Mg $\qquad\qquad y = 0{,}0896$ mol Al

La masa de Mg en la aleación es:

$$0{,}123 \text{ mol Mg} \cdot \frac{24{,}3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 2{,}99 \text{ g Mg}$$

El porcentaje de Mg en la aleación es:

$$\frac{2{,}99 \text{ g Mg}}{5{,}408 \text{ g aleación}} \cdot 100 = 55{,}3 \text{ \% Mg}$$

4.27. Un recipiente cerrado de 1.000 L de capacidad contiene 460 g de etanol puro (líquido) y aire (composición en volumen: 80,0 % N_2 y 20,0 % O_2) a 27 °C y 1 atm. Se provoca la combustión y se espera hasta que la temperatura sea nuevamente de 27 °C. El volumen total permanece inalterado y se desprecian los volúmenes que pueden ocupar los sólidos y los líquidos frente a los gases. Calcule:
a) Número total de moléculas presentes antes y después de la combustión.
b) Las presiones parciales de cada componente después de la combustión y la presión total de la mezcla resultante.
c) La densidad media de la mezcla final de gases.

(Córdoba 2003)

La ecuación química correspondiente a la combustión del etanol es:

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

a) El número de moles y de moléculas de etanol existentes antes de la combustión son:

$$460 \text{ g } C_2H_5OH \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46{,}0 \text{ g } C_2H_5OH} = 10{,}0 \text{ mol } C_2H_5OH$$

$$10{,}0 \text{ mol } C_2H_5OH \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } C_2H_5OH}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} = 6{,}02 \cdot 10^{24} \text{ moléculas } C_2H_5OH$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de aire contenidos en el recipiente es:

$$n_{\text{aire}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1.000 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15) \text{ K}} = 40{,}7 \text{ mol aire}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con la composición molar, por lo tanto, el número de moles y moléculas de cada gas del aire es:

$$40{,}7 \text{ mol aire} \cdot \frac{80{,}0 \text{ mol } N_2}{100 \text{ mol aire}} = 32{,}6 \text{ mol } N_2$$

$$32{,}6 \text{ mol } N_2 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } N_2}{1 \text{ mol } N_2} = 1{,}96 \cdot 10^{25} \text{ moléculas } N_2$$

$$40{,}7 \text{ mol aire} \cdot \frac{20{,}0 \text{ mol } O_2}{100 \text{ mol aire}} = 8{,}14 \text{ mol } O_2$$

$$8{,}14 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = 4{,}90 \cdot 10^{24} \text{ moléculas } O_2$$

La relación molar entre C_2H_5OH y O_2 es:

$$\frac{8{,}14 \text{ mol } O_2}{10{,}0 \text{ mol } C_2H_5OH} = 0{,}814$$

Como la relación es menor que 3, quiere decir que sobra C_2H_5OH, por lo que el O_2 es el reactivo limitante que determina las cantidades de CO_2 y H_2O que se producen.

Relacionando O_2 con C_2H_5OH se obtiene que el número de moles y de moléculas de C_2H_5OH existentes después de la combustión es:

$$8{,}14\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{3\ \text{mol}\ O_2} = 2{,}71\ \text{mol}\ C_2H_5OH$$

$$10{,}0\ \text{mol}\ C_2H_5OH\ \text{(inicial)} - 2{,}71\ \text{mol}\ C_2H_5OH\ \text{(gastado)} = 7{,}29\ \text{mol}\ C_2H_5OH\ \text{(exceso)}$$

$$7{,}29\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH} = 4{,}39 \cdot 10^{24}\ \text{moléculas}\ C_2H_5OH$$

Relacionando O_2 con CO_2 y H_2O se obtiene que el número de moles y de moléculas de ambas sustancias existentes después de la combustión es:

$$8{,}14\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CO_2}{3\ \text{mol}\ O_2} = 5{,}43\ \text{mol}\ CO_2$$

$$5{,}43\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 3{,}27 \cdot 10^{24}\ \text{moléculas}\ CO_2$$

$$8{,}14\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{3\ \text{mol}\ H_2O}{3\ \text{mol}\ O_2} = 8{,}14\ \text{mol}\ H_2O$$

$$8{,}14\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 4{,}90 \cdot 10^{24}\ \text{moléculas}\ H_2O$$

b) Antes de la combustión los únicos gases presentes en el recipiente son O_2 y N_2 del aire, mientras que después de la combustión, los gases presentes son N_2 (que no reacciona) y el CO_2 formado. Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales ejercidas por ambos son, respectivamente:

$$p_{N_2} = \frac{32{,}6\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{1.000\ \text{L}} = 0{,}802\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{5{,}43\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{1.000\ \text{L}} = 0{,}134\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = p_{N_2} = +p_{CO_2} = (0{,}802 + 0{,}134)\ \text{atm} = 0{,}936\ \text{atm}$$

c) La densidad de la mezcla gaseosa presente al final de la reacción es:

$$\rho = \frac{32{,}6\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{28{,}0\ \text{g}\ N_2}{1\ \text{mol}\ N_2} + 5{,}43\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2}}{1.000\ \text{L}} = 1{,}15\ \text{g L}^{-1}$$

4.28. Una gota (0,10 mL) de disolución de ácido clorhídrico del 20 % en masa y densidad 1,10 g cm^{-3} se extiende sobre una lámina de aluminio de 0,10 mm de espesor. Suponiendo que todo el ácido reacciona y traspasa la lámina de un lado a otro, calcule:
a) La molalidad de la disolución de ácido clorhídrico.
b) El volumen de hidrógeno desprendido, medido a 27 °C y 101 kPa.
c) El área y diámetro del agujero circular producido.
(Dato. Densidad del aluminio = 2,70 g cm^{-3})

(Murcia 2003) (Castilla y León 2012)

a) Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución de HCl del 20% la molalidad de la misma es:

$$\frac{20\ \text{g HCl}}{(100 - 20)\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} = 6{,}9\ \text{mol kg}^{-1}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre HCl y Al:

$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \rightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

La cantidad de HCl que reacciona es:

$$0{,}10\ \text{mL HCl 20 \%} \cdot \frac{1{,}10\ \text{g HCl 20 \%}}{1\ \text{mL HCl 20 \%}} \cdot \frac{20\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 20 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 6{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol HCl}$$

Relacionando HCl con H_2:

$$6{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol HCl} \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{6\ \text{mol HCl}} = 3{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol H}_2$$

Considerando comporamiento ideal, el volumen de gas que se obtiene es:

$$V = \frac{(3{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{101\ \text{kPa}} \cdot \frac{101{,}325\ \text{kPa}}{1\ \text{atm}} = 7{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{L H}_2$$

c) Relacionando HCl con Al:

$$6{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol HCl} \cdot \frac{2\ \text{mol Al}}{6\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{27{,}0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{Al}}{2{,}70\ \text{g Al}} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^3\ \text{Al}$$

Suponiendo que el agujero formado es circular, en la chapa desaparece un cilindro de aluminio. Como el volumen del cilindro es, $V = S \cdot h$, siendo S la superficie básica y h la altura del cilindro, se obtiene:

$$S = \frac{2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^3}{0{,}10\ \text{mm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mm}^3}{1\ \text{cm}^3} = 20\ \text{mm}^2$$

Considerando que la superficie es circular, $S = \pi\ r^2$, el diámetro es:

$$r = \sqrt{\frac{20\ \text{mm}^2}{\pi\ \text{mm}}} = 2{,}5\ \text{mm} \qquad \rightarrow \qquad D = 5{,}0\ \text{mm}$$

(En el Murcia 2003 se utiliza una gota de HCl con la mitad de volumen y el doble de concentración y, además, no se preguntan ni la molalidad de la disolución ni el diámetro del orificio).

4.29. El amoniaco, sin duda uno de los compuestos más importantes de la industria química, se obtiene industrialmente mediante el proceso ideado en 1914 por Fritz Haber (1868-1934) en colaboración con el ingeniero químico Carl Bosch (1874-1940). La preparación de hidróxido de amonio y la obtención de urea son dos de sus muchas aplicaciones.
a) ¿Qué volumen de amoníaco, medido en las condiciones del proceso (400 °C y 900 atm), se obtendría a partir de 270 L de hidrógeno y 100 L de nitrógeno, medidos en las mismas condiciones, si se sabe que el rendimiento de la reacción es del 70,0 %.
b) ¿Cuántos litros de hidróxido de amonio, del 28,0 % y densidad 0,900 g cm^{-3}, se podrán preparar con el amoníaco obtenido en el apartado anterior?
c) La urea (carbamida), $CO(NH_2)_2$, es un compuesto sólido cristalino que se utiliza como fertilizante y como alimento para los rumiantes, a los que facilita el nitrógeno necesario para la síntesis de las proteínas. Su obtención industrial se lleva a cabo por reacción entre dióxido de carbono y amoníaco a 35 atm y 350 °C. ¿Cuál será el volumen de dióxido de carbono y el de amoníaco, medidos ambos en las condiciones del proceso, necesario para obtener 100 kg de urea si el rendimiento del proceso es del 80,0 %?

(Murcia 2003) (Cantabria 2016) (Jaén 2017)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de obtención de NH_3 es:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$$

Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar cuál de ellos es el reactivo limitante para poder calcular la cantidad de NH_3 obtenida. Teniendo en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa V L en determinadas condiciones de presión y temperatura:

$$\left.\begin{array}{l} 270\ \text{L H}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2}{V\ \text{L H}_2} = \dfrac{270}{V}\ \text{mol H}_2 \\[2ex] 100\ \text{L N}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol N}_2}{V\ \text{L N}_2} = \dfrac{100}{V}\ \text{mol N}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{\dfrac{270}{V}\ \text{mol H}_2}{\dfrac{100}{V}\ \text{mol N}_2} = 2{,}70$$

Como se observa, la relación molar es menor que 3, lo cual quiere decir que sobra N_2, por lo el H_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad obtenida de NH_3.

Para relacionar el reactivo limitante, H_2, con NH_3 se tiene en cuenta la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación (1808):

$$270\ \text{L H}_2 \cdot \frac{2\ \text{L NH}_3}{3\ \text{L H}_2} = 180\ \text{L NH}_3$$

Como el rendimiento del proceso es del 70,0 % el volumen obtenido es:

$$180\ \text{L NH}_3 \cdot \frac{70{,}0\ \text{L NH}_3\ \text{(real)}}{100\ \text{L NH}_3\ \text{(teórico)}} = 126\ \text{L NH}_3$$

b) Para saber el volumen de disolución acuosa que se puede preparar con los 126 L de NH_3, medidos a 900 atm y 400 °C, del apartado anterior se calcula número de moles correspondiente a ese volumen de gas. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{900\ \text{atm} \cdot (126\ \text{L NH}_3)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}06 \cdot 10^3\ \text{mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 con disolución acuosa del 28,0 %:

$$2{,}06 \cdot 10^3\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{100\ \text{g NH}_3\ 28{,}0\ \%}{28{,}0\ \text{g NH}_3} = 1{,}25 \cdot 10^5\ \text{g NH}_3\ 28{,}0\ \%$$

$$1{,}25 \cdot 10^5\ \text{g NH}_3\ 28{,}0\ \% \cdot \frac{1\ \text{mL NH}_3\ 28{,}0\ \%}{0{,}900\ \text{g NH}_3\ 28{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L NH}_3\ 28{,}0\ \%}{10^3\ \text{mL NH}_3\ 28{,}0\ \%} = 139\ \text{L NH}_3\ 28{,}0\ \%$$

c) Se desea obtener 100 kg de urea y el rendimiento del proceso es del 80,0 %, luego la cantidad que habrá que preparar es:

$$x\ \text{kg CO(NH}_2)_2\ \text{(teórico)} \cdot \frac{80{,}0\ \text{kg CO(NH}_2)_2\ \text{(real)}}{100\ \text{kg CO(NH}_2)_2\ \text{(teórico)}} = 100\ \text{kg CO(NH}_2)_2\ \text{(real)} \quad \rightarrow \quad x = 125\ \text{kg}$$

Los moles de urea a preparar son:

$$125\ \text{kg CO(NH}_2)_2 \cdot \frac{10^3\ \text{g CO(NH}_2)_2}{1\ \text{kg CO(NH}_2)_2} \cdot \frac{1\ \text{mol CO(NH}_2)_2}{60{,}0\ \text{g CO(NH}_2)_2} = 2{,}08 \cdot 10^3\ \text{mol CO(NH}_2)_2$$

La ecuación química correspondiente a la obtención de la urea es:

$$\text{CO}_2\text{(g)} + 2\ \text{NH}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CO(NH}_2)_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando urea con CO_2:

$$2{,}08 \cdot 10^3\ \text{mol CO(NH}_2)_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CO(NH}_2)_2} = 2{,}08 \cdot 10^3\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comporamiento ideal, el volumen de CO_2 que se necesita en la reacción es:

$$V = \frac{(2{,}08 \cdot 10^3\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (350 + 273{,}15)\ \text{K}}{35\ \text{atm}} = 3{,}0 \cdot 10^3\ \text{L CO}_2$$

Como el número de moles gastados de NH_3 es el doble que el de CO_2, y ambas sustancias son gaseosas, el volumen, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura, también será el doble, $6{,}0 \cdot 10^3$ L NH_3.

4.30. Una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio, de peso total 1,000 g, se trata con ácido clorhídrico en exceso. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo obtenido (una mezcla de cloruros de sodio y potasio) pesa 1,091 g. Calcule:
a) La fracción molar de los dos compuestos en la mezcla inicial.
b) La composición de la mezcla en porcentaje de carbonatos.
c) El volumen que ocuparía el CO_2 desprendido, medido a 740 mmHg y 25 °C.

(Baleares 2003) (Murcia 2013)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de ambos carbonatos con HCl son, respectivamente:

$$Na_2CO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$K_2CO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ KCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Llamando x e y, respectivamente, a los moles de Na_2CO_3 y K_2CO_3 en la mezcla se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} + y\ \text{mol}\ K_2CO_3 \cdot \frac{138{,}2\ \text{g}\ K_2CO_3}{1\ \text{mol}\ K_2CO_3} = 1{,}02\ \text{g mezcla}$$

Relacionando estas cantidades con el residuo formado:

$$x\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{2\ \text{mol NaCl}}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{58{,}5\ \text{g NaCl}}{1\ \text{mol NaCl}} + y\ \text{mol}\ K_2CO_3 \cdot \frac{2\ \text{mol KCl}}{1\ \text{mol}\ K_2CO_3} \cdot \frac{74{,}6\ \text{g KCl}}{1\ \text{mol KCl}} = 1{,}091\ \text{g}$$

Resolviendo el sistema formado por ambas ecuaciones se obtiene:

$$x = 4{,}73 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \qquad y = 3{,}61 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CO_3.$$

Las respectivas fracciones molares son:

$$x_{Na_2CO_3} = \frac{4{,}73 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{4{,}73 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ Na_2CO_3 + 3{,}61 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CO_3} = 0{,}567$$

$$x_{K_2CO_3} = \frac{3{,}61 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CO_3}{4{,}73 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ Na_2CO_3 + 3{,}61 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CO_3} = 0{,}433$$

b) La composición de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{4{,}73 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{1{,}000\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot 100 = 50{,}1\ \%\ Na_2CO_3$$

$$\frac{3{,}61 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CO_3}{1\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{138{,}2\ \text{g}\ K_2CO_3}{1\ \text{mol}\ K_2CO_3} \cdot 100 = 49{,}8\ \%\ K_2CO_3$$

c) Relacionando ambos carbonatos con el CO_2 que producen:

$$4{,}73 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} + 3{,}61 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ K_2CO_3} = 8{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(8{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{740\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 0{,}209\ \text{L}\ CO_2$$

(En el problema propuesto en Murcia 2013 se cambia el apartado a por los apartados b y c).

4.31. Se mezclan 20 g de zinc puro con 200 mL de HCl 6 M. Una vez terminado el desprendimiento de hidrógeno, lo que indica que la reacción ha terminado, ¿cuál de los reactivos quedará en exceso?
Calcule el volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, que se habrá desprendido al finalizar la reacción.

(Canarias 2003)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y Zn es:

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Para determinar cuál es el reactivo que queda en exceso, es preciso determinar cuál es el reactivo limitante de la reacción. El número de moles de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 20\ \text{g Zn} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} = 0{,}31\ \text{mol Zn} \\ 200\ \text{mL HCl 6,0 M} \cdot \dfrac{1\ \text{L HCl 6,0 M}}{10^3\ \text{mL HCl 6,0 M}} \cdot \dfrac{6{,}0\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 6,0 M}} = 1{,}2\ \text{mol HCl} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{1{,}2\ \text{mol HCl}}{0{,}31\ \text{mol Zn}} = 3{,}9$$

Como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que sobra HCl, por lo que Zn es el reactivo limitante que determina la cantidad gastada de HCl y formada de H_2.

Relacionando Zn y HCl 6,0 M:

$$0{,}31\ \text{mol Zn} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 6,0 M}}{6{,}0\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 6,0 M}}{1{,}0\ \text{L HCl 6,0 M}} = 103\ \text{mL HCl 6,0 M (gastado)}$$

$$200\ \text{mL HCl 6,0 M (inicial)} - 103\ \text{mL HCl 6,0 M (gastado)} = 97{,}0\ \text{mL HCl 6,0 M (exceso)}$$

Relacionando Zn y H_2:

$$0{,}31\ \text{mol Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol Zn}} = 0{,}31\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(0{,}31\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 6{,}9\ \text{L H}_2$$

4.32. Una muestra de 1,02 g que contenía solamente carbonato de calcio y carbonato de magnesio, se calentó hasta descomposición de los carbonatos a óxidos y CO_2(g). Las reacciones que se producen son:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

El residuo sólido que quedó después del calentamiento pesó 0,536 g. Calcule:
a) La composición de la muestra.
b) El volumen de CO_2 producido, medido en c.n.

(Cádiz 2003) (Baleares 2015)

a) Llamando x e y, respectivamente, a los moles de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ en la mezcla se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} + y\ \text{mol MgCO}_3 \cdot \frac{84{,}3\ \text{g MgCO}_3}{1\ \text{mol MgCO}_3} = 1{,}02\ \text{g mezcla}$$

Relacionando estas cantidades con el residuo formado:

$$x\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{1\ \text{mol CaCO}_3} \cdot \frac{56{,}0\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}} + y\ \text{mol MgCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol MgO}}{1\ \text{mol MgCO}_3} \cdot \frac{40{,}3\ \text{g MgO}}{1\ \text{mol MgO}} = 0{,}536\ \text{g}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 5{,}90 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CaCO}_3 \qquad y = 5{,}09 \cdot 10^{-3}\ \text{mol MgCO}_3$$

Las masas correspondientes son:

$$5{,}90\cdot10^{-3}\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 0{,}590\ \text{g CaCO}_3$$

$$5{,}09\cdot10^{-3}\ \text{mol MgCO}_3 \cdot \frac{84{,}3\ \text{g MgCO}_3}{1\ \text{mol MgCO}_3} = 0{,}429\ \text{g MgCO}_3$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}590\ \text{g CaCO}_3}{1{,}02\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 57{,}8\ \%\ \text{CaCO}_3 \qquad \frac{0{,}429\ \text{g MgCO}_3}{1{,}02\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 42{,}1\ \%\ \text{MgCO}_3$$

b) Relacionando ambos carbonatos con el CO_2 que producen:

$$5{,}90\cdot10^{-3}\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaCO}_3} + 5{,}09\cdot10^{-3}\ \text{mol MgCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol MgCO}_3} = 1{,}10\cdot10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(1{,}10\cdot10^{-2}\ \text{mol CO}_2)\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 0{,}246\ \text{L CO}_2$$

4.33. Se mezclan en un recipiente hermético de 25 L; 5,6 g de eteno, 8,8 g de propano y 57,6 g de dioxígeno a una temperatura de 300 K. Calcule:
a) El volumen de aire, en L, que, en condiciones normales, sería necesario para proporcionar los 57,6 g de oxígeno. Asuma que la composición volumétrica del aire es 20,0 % O_2 y 80,0 % N_2.
b) La presión a la que se encuentra sometida la mezcla de gases y la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla.
A continuación, se realiza la reacción de combustión de los compuestos de la mezcla refrigerando el recipiente y manteniendo la temperatura constante a 300 K.
c) Calcule la fracción molar de cada gas y la presión de la mezcla resultante después de la reacción. Considere que el agua formada en la reacción de combustión está en estado líquido.
d) ¿Cuál sería la presión de la mezcla resultante después de la reacción si la temperatura fuera 500 °C?

(Baleares 2004) (Preselección Valencia 2015) (Córdoba 2016)

a) La cantidad inicial de O_2 es:

$$57{,}6\ \text{g O}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol O}_2}{32{,}0\ \text{g O}_2} = 1{,}80\ \text{mol O}_2$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en las mezclas gaseosas coinciden la composición volumétrica y la molar:

$$1{,}80\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{100\ \text{mol aire}}{20{,}0\ \text{mol O}_2} = 9{,}00\ \text{mol aire}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(9{,}00\ \text{mol aire})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 202\ \text{L aire}$$

b) Las cantidades de las sustancias combustibles que forman la mezcla inicial son:

$$5{,}6\ \text{g C}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_4}{28{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_4} = 0{,}20\ \text{mol C}_2\text{H}_4 \qquad 8{,}8\ \text{g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1\ \text{mol C}_3\text{H}_8}{44{,}0\ \text{g C}_3\text{H}_8} = 0{,}20\ \text{mol C}_3\text{H}_8$$

El número total de moles de mezcla inicial es:

$$n_\text{t} = (0{,}20 + 0{,}20 + 1{,}80)\ \text{mol} = 2{,}2\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa es:

$$p = \frac{2{,}2\ \text{mol}\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 300\ \text{K}}{25\ \text{L}} = 2{,}2\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión parcial de un gas se calcula mediante la expresión:

$$p_i = p\, y_i$$

Las presiones parciales en la mezcla inicial son:

$$p_{C_2H_4} = p_{C_3H_8} = 2{,}2\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}20\ \text{mol}}{2{,}2\ \text{mol}} = 0{,}20\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = 2{,}2\ \text{atm} \cdot \frac{1{,}80\ \text{mol}}{2{,}2\ \text{mol}} = 1{,}8\ \text{atm}$$

c) Para conocer la presión después de la reacción es preciso conocer que gases existen al final de cada reacción, para ello es necesario escribir las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión que tienen lugar y calcular el número de moles de especies gaseosas al final de la misma:

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

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

▪ Realizando un balance de materia de O_2:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}20\ \text{mol}\ C_2H_4 \cdot \dfrac{3\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_4} = 0{,}60\ \text{mol}\ O_2 \\[2ex] 0{,}20\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \dfrac{5\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 1{,}0\ \text{mol}\ O_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad n_t = 1{,}6\ \text{mol}\ O_2\ \text{(consumido)}$$

$$1{,}8\ \text{mol}\ O_2\ \text{(inicial)} - 1{,}6\ \text{mol}\ O_2\ \text{(consumido)} = 0{,}20\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}$$

▪ Relacionando cada hidrocarburo con CO_2:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}20\ \text{mol}\ C_2H_4 \cdot \dfrac{2\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_4} = 0{,}40\ \text{mol}\ CO_2 \\[2ex] 0{,}20\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \dfrac{3\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 0{,}60\ \text{mol}\ CO_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad n_t = 1{,}0\ \text{mol}\ CO_2\ \text{(formado)}$$

La fracción molar de cada gas en la mezcla resultante es:

$$y_{O_2} = \frac{0{,}20\ \text{mol}\ O_2}{0{,}20\ \text{mol}\ O_2 + 1{,}0\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}17$$

$$y_{CO_2} = \frac{1{,}0\ \text{mol}\ CO_2}{0{,}20\ \text{mol}\ O_2 + 1{,}0\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}83$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa es:

$$p = \frac{(0{,}20 + 1{,}0)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 300\ \text{K}}{25\ \text{L}} = 1{,}2\ \text{atm}$$

d) A la temperatura de 500 °C el H_2O se encuentra en estado gaseoso, por tanto, relacionando cada hidrocarburo con H_2O:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}20\ \text{mol}\ C_2H_4 \cdot \dfrac{2\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_2H_4} = 0{,}40\ \text{mol}\ H_2O \\[2ex] 0{,}20\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \dfrac{4\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 0{,}80\ \text{mol}\ H_2O \end{array}\right\} \rightarrow \quad n_t = 1{,}2\ \text{mol}\ H_2O\ \text{(formado)}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa es:

$$p = \frac{(0{,}20 + 1{,}0 + 1{,}2)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15)\ \text{K}}{25\ \text{L}} = 6{,}1\ \text{atm}$$

(El apartado a se pregunta solo en Valencia y el d solo en Baleares).

4.34. En el laboratorio encontramos un frasco viejo que contiene una muestra de zinc, sin más información. Para saber cuál es su riqueza se hace reaccionar 4,25 g de esa muestra con un exceso de ácido clorhídrico 6,0 M, lo que da lugar a la formación de hidrógeno gas y cloruro de zinc. El gas hidrógeno se recoge a 745 mmHg y 20 °C ocupando un volumen de 950 mL. Calcule:
a) La riqueza de esa muestra de zinc en %.
b) Qué volumen de disolución ácida es necesario para obtener ese volumen de hidrógeno gas.

(Galicia 2004)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y Zn es:

$$\text{Zn(s)} + 2\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{745\ \text{mmHg} \cdot 950\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 3{,}87 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

Relacionando H_2 y Zn:

$$3{,}87 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{1\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} = 2{,}53\ \text{g Zn}$$

El porcentaje de Zn en la muestra es:

$$\frac{2{,}53\ \text{g Mg}}{4{,}25\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 60{,}0\ \%\ \text{Zn}$$

b) Relacionando H_2 con HCl se obtiene el volumen de HCl 6,0 M consumido en la reacción:

$$3{,}87 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 6,0 M}}{6{,}0\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 6,0 M}}{1\ \text{L HCl 6,0 M}} = 13\ \text{mL HCl 6,0 M}$$

4.35. Una mezcla de 4,800 g de hidrógeno y 36,400 g de oxígeno reaccionan completamente. Demuestre que la masa total de las sustancias presentes antes y después de la reacción son las mismas.

(Castilla y León 2004)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre H_2 y O_2 es:

$$2\ \text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

La masa inicial de las especies presentes en la reacción es:

$$4{,}800\ \text{g H}_2 + 36{,}400\ \text{g O}_2 = 41{,}20\ \text{g}$$

Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar cuál de ellos es el reactivo limitante para poder calcular la cantidad de H_2O obtenida. El número de moles de ambos reactivos es:

$$\left.\begin{array}{r} 4{,}800\ \text{g H}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} = 2{,}4\ \text{mol H}_2 \\[2ex] 36{,}400\ \text{g O}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}_2}{32{,}0\ \text{g O}_2} = 1{,}14\ \text{mol O}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{2{,}4\ \text{mol H}_2}{1{,}14\ \text{mol O}_2} = 2{,}1$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 2 lo cual quiere decir que sobra H_2, por lo el O_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de H_2O obtenida.

Relacionando H_2 con O_2 se puede obtener la masa de H_2 en exceso:

$$1{,}14\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol O}_2} \cdot \frac{2{,}0\ \text{g H}_2}{1\ \text{mol H}_2} = 4{,}6\ \text{g H}_2$$

$$4{,}800\ \text{g H}_2\ \text{(inicial)} - 4{,}6\ \text{g H}_2\ \text{(consumido)} = 0{,}20\ \text{g H}_2\ \text{(exceso)}$$

Relacionando H_2 con H_2O se obtiene la masa de H_2O formada:

$$1{,}14\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol O}_2} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 41{,}0\ \text{g H}_2\text{O}$$

La masa final de las especies presentes en la reacción es:

$$0{,}20\ \text{g H}_2\ \text{(exceso)} + 41{,}0\ \text{g H}_2\text{O} = 41{,}2\ \text{g}$$

Como la masa inicial del sistema coincide con la final, se cumple la ley de conservación de la masa de Lavoisier.

4.36. La mayoría de las pastillas antiácido contienen, entre otras cosas, una mezcla de carbonato de calcio y carbonato de magnesio. Para calcular el contenido en carbonatos se añade un exceso de ácido clorhídrico, con lo que todo el carbonato se transforma en dióxido de carbono:

$$\text{CaCO}_3\text{(s)} + 2\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_2\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$\text{MgCO}_3\text{(s)} + 2\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{MgCl}_2\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

A continuación, se valora el exceso de ácido clorhídrico con una disolución de NaOH:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Datos de la experiencia:

Peso de la pastilla antiácido: 1,4576 g
Peso del fragmento de pastilla utilizado en el análisis: 0,3515 g
Disolución de ácido clorhídrico: 0,180 M
Disolución de hidróxido de sodio: 0,100 M

Procedimiento:

Se introduce el fragmento de pastilla en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se añaden 25,0 mL de disolución de HCl 0,180 M. Con ayuda de una varilla agitadora se disuelve la muestra. Se añaden tres gotas de disolución de rojo congo, que es un indicador ácido-base que toma color violeta en medio ácido y color rosa en medio básico, y se valora con disolución de NaOH hasta que el indicador vire del color violeta a rosa. En la experiencia se consumieron 7,30 mL de esta disolución. Calcule:

a) Moles de carbonato de contenidos en la muestra utilizada para el análisis.
b) Moles de carbonato de contenidos en una pastilla.
c) Gramos de carbonato de calcio y de magnesio contenidos en una pastilla, sabiendo que del peso total de carbonatos el 89,47 % corresponde a carbonato de calcio y el 10,53 % restante a carbonato de magnesio.

(Valencia 2004)

a) La cantidad total de HCl añadido es:

$$25{,}0\ \text{mL HCl 0,180 M} \cdot \frac{0{,}180\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,180 M}} = 4{,}50\ \text{mmol HCl}$$

▪ La cantidad de HCl en exceso (reacciona con NaOH) es:

$$7{,}30\ \text{mL NaOH 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}730\ \text{mol HCl}$$

▪ La cantidad de HCl que reacciona con el carbonato es:

$$(4{,}50 - 0{,}730)\ \text{mmol HCl} = 3{,}80\ \text{mmol HCl}$$

La cantidad de carbonato contenido en la muestra es:

$$3{,}80\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_3^{2-}}{2\ \text{mmol HCl}} = 1{,}90\ \text{mmol CO}_3^{2-}$$

b) Relacionando pastilla antiácido con el CO_3^{2-} que contiene la muestra se obtiene la cantidad de CO_3^{2-} en la pastilla:

$$1{,}4576 \text{ g pastilla} \cdot \frac{1{,}9 \text{ mmol } CO_3^{2-}}{0{,}3515 \text{ g pastilla}} = 7{,}9 \text{ mmol } CO_3^{2-}$$

c) Llamando x e y, respectivamente, a las masas de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ contenidas en la pastilla antiácido, y relacionándolas con los moles de carbonato correspondientes son:

$$\left.\begin{array}{l} x \text{ mg } CaCO_3 \cdot \dfrac{1 \text{ mmol } CaCO_3}{100{,}1 \text{ mg } CaCO_3} \cdot \dfrac{1 \text{ mmol } CO_3^{2-}}{1 \text{ mmol } CaCO_3} = \dfrac{x}{100} \text{mmol } CO_3^{2-} \\ y \text{ mg } MgCO_3 \cdot \dfrac{1 \text{ mmol } MgCO_3}{84{,}3 \text{ mg } MgCO_3} \cdot \dfrac{1 \text{ mmol } CO_3^{2-}}{1 \text{ mmol } MgCO_3} = \dfrac{y}{84{,}3} \text{mmol } CO_3^{2-} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{x}{100{,}1} + \frac{y}{84{,}3} = 7{,}90$$

Conocida la razón másica de los carbonatos en la pastilla se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{x}{100{,}1} + \frac{y}{84{,}3} = 7{,}90 \text{ mmol } CO_3^{2-}$$

$$\frac{x \text{ mg } CaCO_3}{y \text{ mg } MgCO_3} = \frac{89{,}47 \text{ mg } CaCO_3}{10{,}53 \text{ mg } MgCO_3}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones, se obtiene que las masas de las dos sustancias en una pastilla son:

$x = 686 \text{ mg } CaCO_3$ $\qquad$ $y = 81{,}0 \text{ mg } MgCO_3$

4.37. El proceso Ostwald para la fabricación de HNO_3 lleva consigo la oxidación del amoníaco por aire sobre un catalizador de platino, según:

$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 6\ H_2O(g) + 4\ NO(g)$

$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$

¿Qué volumen de aire, medido a 27 °C y 1 atm, se necesita para la conversión completa por este proceso de 5,00 toneladas de NH_3 en NO_2?

(Dato. El aire contiene 21,0 % en volumen de oxígeno)

(Cádiz 2004)

La ecuación química correspondiente a la reacción global es:

$$4\ NH_3(g) + 7\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

La cantidad de NH_3 a transformar es:

$$5{,}00 \text{ t } NH_3 \cdot \frac{10^6 \text{ g } NH_3}{1 \text{ t } NH_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} = 2{,}94 \cdot 10^5 \text{ mol } NH_3$$

Relacionando NH_3 con O_2:

$$2{,}94 \cdot 10^5 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{7 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } NH_3} = 5{,}15 \cdot 10^5 \text{ mol } O_2$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Relacionando O_2 con aire:

$$5{,}15 \cdot 10^5 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{100 \text{ mol aire}}{21{,}0 \text{ mol } O_2} = 2{,}45 \cdot 10^6 \text{ mol aire}$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el aire es:

$$V = \frac{(2{,}45 \cdot 10^6 \text{ mol aire}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6{,}03 \cdot 10^7 \text{ L aire}$$

4.38. Una muestra que consiste en una mezcla de cloruros de sodio y potasio pesa 0,3575 g, produce mediante el tratamiento adecuado, 0,1162 g de perclorato de potasio. Calcule el porcentaje de cada uno de los cloruros de la mezcla.

(Cádiz 2004)

Como el perclorato de potasio formado procede exclusivamente del cloruro potasio de la mezcla original, relacionando ambas sustancias:

$$0{,}1162\ \text{g KClO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol KClO}_4}{138{,}6\ \text{g KClO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{1\ \text{mol KClO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol KCl}}{1\ \text{mol Cl}} \cdot \frac{74{,}6\ \text{g KCl}}{1\ \text{mol KCl}} = 0{,}0625\ \text{g KCl}$$

El porcentaje de cloruro de potasio en la mezcla original es:

$$\frac{0{,}0625\ \text{g KCl}}{0{,}3575\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 17{,}5\ \%\ \text{KCl}$$

El resto de la mezcla es cloruro de sodio:

$$100\ \%\ \text{mezcla} - 17{,}5\ \%\ \text{KCl} = 82{,}5\ \%\ \text{NaCl}$$

4.39. El sulfato de amonio se obtiene industrialmente burbujeando amoniaco gaseoso a través de ácido sulfúrico diluido, según la siguiente ecuación:

$$2\ \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{(aq)}$$

Calcule:

a) El volumen de amoníaco, a 20 °C y 700 mmHg, necesario para obtener 50 kg de sulfato de amonio del 80 % de riqueza en peso.

b) El volumen de ácido sulfúrico del 50 % de riqueza en peso y densidad 1,40 g mL^{-1} que se consumirá en dicha preparación.

(Cádiz 2004)

La cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a obtener es:

$$50\ \text{kg}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\ 80\ \% \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\ 80\ \%}{1\ \text{kg}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\ 80\ \%} \cdot \frac{80\ \text{g}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{100\ \text{g}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\ 80\ \%} = 4{,}0 \cdot 10^4\ \text{g}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$4{,}0 \cdot 10^4\ \text{g}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{132{,}0\ \text{g}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 3{,}0 \cdot 10^2\ \text{mol}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

a) Relacionando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con NH_3:

$$3{,}0 \cdot 10^2\ \text{mol}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{mol}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 6{,}0 \cdot 10^2\ \text{mol NH}_3$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(6{,}0 \cdot 10^2\ \text{mol NH}_3) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{700\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 1{,}6 \cdot 10^4\ \text{L NH}_3$$

b) Relacionando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con H_2SO_4:

$$3{,}0 \cdot 10^2\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot \frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 2{,}9 \cdot 10^4\ \text{g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de una disolución de H_2SO_4 de riqueza 50 %:

$$2{,}9 \cdot 10^4\ \text{g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 50\ \%}{50\ \text{g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 50\ \%}{1{,}40\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 50\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 50\ \%}{10^3\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 50\ \%} = 41\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 50\ \%$$

4.40. A la temperatura de 25 °C y 750 mmHg de presión reaccionan completamente 250 g de una piedra caliza con una disolución de HCl del 35 % en peso y densidad 1,18 g mL^{-1}, según la siguiente reacción:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Sabiendo que la piedra caliza tiene una riqueza en $CaCO_3(s)$ del 80,0 %, calcule:

a) El volumen de dióxido de carbono producido medido en las mismas condiciones de presión y temperatura de la reacción.

b) El volumen de la disolución de HCl necesario.

c) Cantidad de piedra caliza necesaria para obtener 1,0 kg de $CaCl_2(s)$.

(Córdoba 2004)

La cantidad de $CaCO_3$ contenido en la muestra de caliza es:

$$250\ \text{g caliza} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g CaCO}_3}{100\ \text{g caliza}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} = 2{,}00\ \text{mol CaCO}_3$$

a) Relacionando $CaCO_3$ y CO_2:

$$2{,}00\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 2{,}00\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(2{,}00\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{750\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 49{,}5\ \text{L CO}_2$$

b) Relacionando $CaCO_3$ y HCl:

$$2{,}00\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol CaCO}_3} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 146\ \text{g HCl}$$

Como se utiliza disolución de HCl de riqueza 35,0 %:

$$146\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 35,0 \%}}{35{,}0\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 35,0 \%}}{1{,}18\ \text{g HCl 35,0 \%}} = 354\ \text{mL HCl 35,0 \%}$$

c) Relacionando $CaCl_2$ y $CaCO_3$:

$$1{,}0\ \text{kg CaCl}_2 \cdot \frac{10^3\ \text{g CaCl}_2}{1\ \text{kg CaCl}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCl}_2}{111{,}1\ \text{g CaCl}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCl}_2} = 9{,}0\ \text{mol CaCO}_3$$

Relacionando $CaCO_3$ y caliza:

$$9{,}0\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} \cdot \frac{100\ \text{g caliza}}{80{,}0\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{kg caliza}}{10^3\ \text{g caliza}} = 1{,}1\ \text{kg caliza}$$

4.41. Durante un proceso industrial de producción de ácido sulfúrico 12,0 M se ha cometido un error que da como resultado la obtención de un ácido 10,937 M.

a) Calcule el volumen de ácido sulfúrico, de 90,0 % de riqueza en peso y densidad 1,80 g mL^{-1}, que hay que añadir a 1.000 L de aquella disolución para que resulte exactamente 12 M. Suponga que los volúmenes son aditivos.

b) Este ácido se utiliza para la fabricación de sulfato de calcio. La empresa necesita producir 7.800 kg de este compuesto. Para ello dispone de suficiente cantidad de las dos materias primas necesarias: carbonato de calcio y ácido sulfúrico. El primero se encuentra en estado puro y el segundo es 12,0 M. Si se sabe que el rendimiento de la reacción es del 84 % ¿qué volumen de disolución de ácido sulfúrico debe emplearse?

(Murcia 2005)

a) La cantidad de H_2SO_4 que contiene la disolución mal preparada es:

$$1.000\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 10{,}397\ \text{M} \cdot \frac{10{,}937\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 10{,}397\ \text{M}} = 1{,}094 \cdot 10^4\ \text{mol H}_2\text{SO}_4$$

El número de moles de H_2SO_4 contenidos en x L de una disolución de H_2SO_4 del 90,0 % de riqueza en peso y densidad 1,80 g mL^{-1} es:

$$x \text{ L } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%} \cdot \frac{10^3 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%}}{1 \text{ L } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%}} \cdot \frac{1{,}80 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%}}{1 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%}} \cdot \frac{90{,}0 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4}$$

Se obtiene que la cantidad contenida es, 16,5 x mol H_2SO_4.

Suponiendo volúmenes aditivos, la disolución resultante de la mezcla de ambas disoluciones deberá tener una concentración 12,0 M:

$$\frac{(1{,}094 \cdot 10^4 + 16{,}5\, x) \text{ mol } H_2SO_4}{(1.000 + x) \text{ L disolución}} = 12{,}0 \text{ M} \quad \rightarrow \quad x = 236 \text{ L } H_2SO_4 \text{ 90,0 \%}$$

b) Si el rendimiento del proceso es del 84 % la cantidad teórica de $CaSO_4$ a producir es:

$$x \text{ g } CaSO_4 \text{ (teórico)} \cdot \frac{84 \text{ g } CaSO_4 \text{ (real)}}{100 \text{ g } CaSO_4 \text{ (teórico)}} = 7.800 \text{ kg } CaSO_4 \text{ (real)} \cdot \frac{10^3 \text{ g } CaSO_4 \text{ (real)}}{1 \text{ kg } CaSO_4 \text{ (real)}}$$

Se obtiene, $x = 9{,}3 \cdot 10^6$ g $CaSO_4$

La ecuación química correspondiente a la obtención de $CaSO_4$ es:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando $CaSO_4$ con la disolución de H_2SO_4 12,0 M:

$$9{,}3 \cdot 10^6 \text{ g } CaSO_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{132{,}1 \text{ g } CaSO_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ mol } CaSO_4} \cdot \frac{1 \text{ L } H_2SO_4 \text{ 12,0 M}}{12{,}0 \text{ mol } H_2SO_4} = 5{,}9 \cdot 10^3 \text{ L } H_2SO_4 \text{ 12,0 M}$$

4.42. El cloro gaseoso, Cl_2, puede obtenerse en el laboratorio, en pequeñas cantidades haciendo reaccionar el dióxido de manganeso con ácido clorhídrico concentrado, según:

$$MnO_2(s) + 4\,HCl(aq) \rightarrow MnCl_2(aq) + Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Se hacen reaccionar 100 g de MnO_2 con 0,800 L de disolución de HCl del 35,2 % en masa y densidad 1,175 g cm^{-3} Calcule:

a) La molaridad del ácido empleado.

b) El volumen de cloro producido en condiciones normales.

(Cádiz 2005)

a) Tomando como base de cálculo 1 L de disolución de HCl:

$$\frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ HCl 35,2 \%}}{1 \text{ L HCl 35,2 \%}} \cdot \frac{1{,}175 \text{ g HCl 35,2 \%}}{1 \text{ cm}^3 \text{ HCl 35,2 \%}} \cdot \frac{35{,}2 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl 35,2 \%}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36{,}5 \text{ g HCl}} = 11{,}3 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar cuál de ellos es el reactivo limitante para poder calcular la cantidad de Cl_2 obtenida. El número de moles de ambos reactivos es:

$$\left.\begin{array}{r} 100 \text{ g } MnO_2 \cdot \dfrac{1 \text{ mol } MnO_2}{86{,}9 \text{ g } MnO_2} = 1{,}15 \text{ mol } MnO_2 \\[2ex] 0{,}800 \text{ L HCl 11,3 M} \cdot \dfrac{11{,}3 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl 11,3 M}} = 9{,}07 \text{ mol HCl} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{9{,}07 \text{ mol HCl}}{1{,}15 \text{ mol } MnO_2} = 7{,}89$$

Como la relación molar es mayor que 4 quiere decir que sobra HCl, por lo que MnO_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad formada de Cl_2.

Relacionando MnO_2 y Cl_2 se obtiene la cantidad de gas desprendido:

$$1{,}15 \text{ mol } MnO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{1 \text{ mol } MnO_2} = 1{,}15 \text{ mol } Cl_2$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}15\ \text{mol Cl}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 25{,}8\ \text{L Cl}_2$$

4.43. Los nutrientes de las plantas contenidos en los fertilizantes son el nitrógeno, el fósforo y el potasio. En la etiqueta de cualquier fertilizante aparece el porcentaje que contiene de cada uno de estos elementos expresado en forma de N_2, P_2O_5 y K_2O. Un fertilizante utilizado frecuentemente es "Compo Fertilizante Universal 7-5-6", que indica que contiene un 7 % de nitrógeno, 5 % de P_2O_5 y 6 % de K_2O.
Un método sencillo para analizar el fósforo contenido en un fertilizante consiste en la precipitación y pesada en forma de $NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O$ (tetraoxidofosfato de amonio y magnesio hexahidrato), lo que constituye un ejemplo típico de análisis gravimétrico o gravimetría. La precipitación de esta sal se produce al adicionar catión Mg^{2+} y catión NH_4^+ a una disolución que contenga el anión HPO_4^{2-}:

$$HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) + Mg^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + 5\ H_2O(l) \rightarrow NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O(s)$$

En un Erlenmeyer de 1 L se introducen 20,47 g de fertilizante y se disuelven en 150 mL de agua destilada. Se adicionan 60 mL de disolución 0,40 M de sulfato de magnesio. Se añaden unas gotas de fenolftaleína y seguidamente, lentamente y agitando, se adiciona disolución 1,0 M de amoníaco hasta que se forme un precipitado blanco y se produzca el viraje del indicador de incoloro a rojo. En esta operación se consumen 30 mL de disolución de amoniaco. Después de esperar 15 minutos para que sedimente el precipitado, se filtra sobre papel de filtro, previamente pesado, en un embudo Buchner, utilizando trompa de agua para vacío. Después de calentar en la estufa a 40 °C, hasta un peso constante, se obtuvo un precipitado que pesó 3,64 g.
a) Teóricamente el fertilizante es 7-5-6, es decir, 7 % de nitrógeno, 5 % de P_2O_5 y 6 % de K_2O. Calcule con estos datos teóricos el porcentaje de nitrógeno, fósforo y potasio.
b) Con los datos del problema, calcule el porcentaje real de P_2O_5 y de P.
c) Calcule los moles de catión Mg^{2+} utilizados en exceso.
d) Calcule los moles de NH_3 utilizados en exceso.
e) Si el precipitado recogido fuera $KMgPO_4{\cdot}6H_2O(s)$ en lugar de $NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O(s)$, ¿cuál habría sido el resultado del porcentaje de P contenido en el fertilizante?
f) El fósforo contenido en el fertilizante suele encontrarse en forma de HPO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$, porque los hidrogenofosfatos y los dihidrogenofosfatos son solubles en agua, mientras que los fosfatos son insolubles. Justifique las razones por las cuales la precipitación de $NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O$ se ha de realizar en medio básico, razón por la cual se utiliza fenolftaleína como indicador y se adiciona amoníaco hasta el viraje del indicador.
(Valencia 2005)

a) Tomando como base de cálculo 100 g de fertilizante que según su etiqueta contiene 7,0 % de nitrógeno, 5,0 % de P_2O_5 y 6,0 % de K_2O, los porcentajes teóricos de P, K y N son:

$$5{,}0\ \text{g P}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1\ \text{mol P}_2\text{O}_5}{142{,}0\ \text{g P}_2\text{O}_5} \cdot \frac{2\ \text{mol P}}{1\ \text{mol P}_2\text{O}_5} \cdot \frac{31{,}0\ \text{g P}}{1\ \text{mol P}} \cdot 100 = 2{,}2\ \%\ \text{P}$$

$$6{,}0\ \text{g K}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol K}_2\text{O}}{94{,}2\ \text{g K}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol K}}{1\ \text{mol K}_2\text{O}} \cdot \frac{39{,}1\ \text{g K}}{1\ \text{mol K}} \cdot 100 = 5{,}0\ \%\ \text{K}$$

y según dice el enunciado; 7,0 % N.

b) El porcentaje de P en el "compo" es:

$$3{,}64\ \text{g NH}_4\text{MgPO}_4{\cdot}6\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{MgPO}_4{\cdot}6\text{H}_2\text{O}}{245{,}3\ \text{g NH}_4\text{MgPO}_4{\cdot}6\text{H}_2\text{O}} = 0{,}0148\ \text{mol NH}_4\text{MgPO}_4{\cdot}6\text{H}_2\text{O}$$

$$0{,}0148\ \text{mol NH}_4\text{MgPO}_4{\cdot}6\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol P}}{1\ \text{mol NH}_4\text{MgPO}_4{\cdot}6\text{H}_2\text{O}} = 0{,}0148\ \text{mol P}$$

$$\frac{0{,}0148\ \text{mol P}}{20{,}47\ \text{g compo}} \cdot \frac{31{,}0\ \text{g P}}{1\ \text{mol P}} \cdot 100 = 2{,}24\ \%\ \text{P}$$

Sabiendo que el "compo" contiene 2,2 % de P, la cantidad correspondiente de P_2O_5 es:

$$2{,}2\ \text{g P} \cdot \frac{1\ \text{mol P}}{31{,}0\ \text{g P}} \cdot \frac{1\ \text{mol P}_2\text{O}_5}{2\ \text{mol P}} \cdot \frac{142{,}0\ \text{g P}_2\text{O}_5}{1\ \text{mol P}_2\text{O}_5} \cdot 100 = 5{,}0\ \%\ \text{P}_2\text{O}_5$$

c) Realizando un balance de materia con el Mg^{2+}:

▪ La cantidad de Mg^{2+} total:

$$60\ \text{mL MgSO}_4\ 0{,}40\ \text{M} \cdot \frac{0{,}40\ \text{mmol MgSO}_4}{1\ \text{mL MgSO}_4\ 0{,}40\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Mg}^{2+}}{1\ \text{mmol MgSO}_4} = 24\ \text{mmol Mg}^{2+}$$

▪ La cantidad de Mg^{2+} gastado:

$$0{,}0148\ \text{mol NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol Mg}^{2+}}{1\ \text{mol NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol Mg}^{2+}}{1\ \text{mol Mg}^{2+}} = 14{,}8\ \text{mmol Mg}^{2+}$$

▪ La cantidad de Mg^{2+} en exceso:

$$24\ \text{mmol Mg}^{2+}\ \text{(utilizado)} - 14{,}8\ \text{mmol Mg}^{2+}\ \text{(gastado)} = 9{,}2\ \text{mmol Mg}^{2+}\ \text{(exceso)}$$

d) Realizando un balance de materia con el NH_3:

▪ La cantidad de NH_3 total:

$$30\ \text{mL NH}_3\ 1{,}0\ \text{M} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ 1{,}0\ \text{M}} = 30\ \text{mmol NH}_3$$

▪ La cantidad de NH_3 gastado:

$$14{,}8\ \text{mmol Mg}^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4^+}{1\ \text{mmol Mg}^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol NH}_4^+} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 14{,}8\ \text{mmol NH}_3$$

▪ La cantidad de NH_3 en exceso:

$$30\ \text{mmol NH}_3\ \text{(utilizado)} - 14{,}8\ \text{mmol NH}_3\ \text{(gastado)} = 15\ \text{mmol NH}_3\ \text{(exceso)}$$

e) El porcentaje de P en el "compo" considerando precipitado de $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ es:

$$3{,}64\ \text{g KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}}{266{,}3\ \text{g KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol P}}{1\ \text{mol KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0{,}0137\ \text{mol P}$$

$$\frac{0{,}0137\ \text{mol P}}{20{,}47\ \text{g compo}} \cdot \frac{31{,}0\ \text{g P}}{1\ \text{mol P}} \cdot 100 = 2{,}07\ \%\ \text{P}$$

f) En medio ácido se encuentran presentes las especies: HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ y H_3PO_4; mientras que en medio básico, solo se encuentra presente el ion PO_4^{3-}, que es el que debe existir en disolución para que precipite el $NH_4MgPO_4\cdot 6H_2O$.

4.44. Una industria química obtiene ácido sulfúrico y zinc a partir de blenda, ZnS. La fábrica trata diariamente 100 toneladas de mineral que posee una riqueza del 60,0 %.
a) Si el 1,00 % del azufre se pierde como dióxido de azufre, calcule el volumen de este gas expulsado diariamente al exterior, suponiendo que sale a 27 °C y 1 atm.
b) Si el 0,100 % del dióxido de azufre se transforma en la atmósfera en ácido sulfúrico y cae a un estanque que contiene 1.000 m³ de agua, calcule la molaridad de la disolución ácida formada.

(Cádiz 2005)

a) La ecuación química correspondiente al proceso de transformación de blenda en ácido sulfúrico es:

$$\text{ZnS(s)} \rightarrow \text{SO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$$

Relacionando la cantidad de blenda con la de SO_2:

$$100\ \text{t blenda} \cdot \frac{10^6\ \text{g blenda}}{1\ \text{t blenda}} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g ZnS}}{100\ \text{g blenda}} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{97{,}4\ \text{g ZnS}} \cdot \frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol ZnS}} = 6{,}16\cdot 10^5\ \text{mol SO}_2$$

Si el 1,00 % del SO_2 producido se expulsa al exterior:

$$6{,}16\cdot10^5 \text{ mol } SO_2 \text{ (producido)} \cdot \frac{1{,}00 \text{ mol } SO_2 \text{ (expulsado)}}{100 \text{ mol } SO_2 \text{ (producido)}} = 6{,}16\cdot10^3 \text{ mol } SO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(6{,}16\cdot10^3 \text{ mol } SO_2)\cdot(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(27+273{,}15)\text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1{,}52\cdot10^5 \text{ L } SO_2$$

b) La cantidad de H_2SO_4 formado a partir del SO_2 expulsado es:

$$6{,}16\cdot10^4 \text{ mol } SO_2 \text{ (expulsado)} \cdot \frac{0{,}100 \text{ mol } SO_2 \text{ (transformado)}}{100 \text{ mol } SO_2 \text{ (expulsado)}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{100 \text{ mol } SO_2} = 6{,}16 \text{ mol } H_2SO_4$$

Suponiendo que no existe variación de volumen, la concentración molar de la disolución obtenida es:

$$\frac{6{,}16 \text{ mol } H_2SO_4}{1.000 \text{ m}^3 \text{ agua}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ agua}}{1.000 \text{ L agua}} = 6{,}16\cdot10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

4.45. El nitrito de sodio se puede obtener haciendo pasar una mezcla gaseosa de monóxido de nitrógeno y oxígeno a través de una disolución acuosa de carbonato de sodio. La reacción sin ajustar es la siguiente:

$$Na_2CO_3(aq) + NO(g) + O_2(g) \rightarrow NaNO_2(aq) + CO_2(g)$$

A través de 250 mL de Na_2CO_3 2,00 M, se hace pasar 45,0 g de NO(g) y O_2(g) en considerable exceso, obteniéndose 62,1 g de nitrito de sodio.

a) Determine cuál es el reactivo limitante.

b) Calcule el rendimiento en la obtención del nitrito de sodio.

(Almería 2005)

a) La ecuación química ajustada es:

$$2\ Na_2CO_3(aq) + 4\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 4\ NaNO_2(aq) + 2\ CO_2(g)$$

Para determinar el reactivo limitante se calculan las cantidades iniciales de cada una de las sustancias reaccionantes:

$$\left.\begin{array}{r} 45{,}0 \text{ g NO} \cdot \dfrac{1 \text{ mol NO}}{30{,}0 \text{ g NO}} \cdot \dfrac{10^3 \text{ mmol NO}}{1 \text{ mol NO}} = 1{,}50\cdot10^3 \text{ mmol NO} \\ 250 \text{ mL } Na_2CO_3 \text{ 2,00 M} \cdot \dfrac{2{,}00 \text{ mmol } Na_2CO_3}{1 \text{ mL } Na_2CO_3 \text{ 2,00 M}} = 500 \text{ mmol } Na_2CO_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{1{,}50\cdot10^3 \text{ mmol NO}}{500 \text{ mmol } Na_2CO_3} = 3{,}00$$

Como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que sobra NO, por lo que Na_2CO_3 es el reactivo limitante.

b) Para calcular el rendimiento de la reacción es preciso calcular la cantidad de $NaNO_2$ que se debería haber obtenido a partir del reactivo limitante y relacionarla con la cantidad de sustancia obtenida:

$$500 \text{ mmol } Na_2CO_3 \cdot \frac{4 \text{ mmol } NaNO_2}{2 \text{ mmol } Na_2CO_3} \cdot \frac{69{,}0 \text{ mg } NaNO_2}{1 \text{ mmol } NaNO_2} \cdot \frac{1 \text{ g } NaNO_2}{10^3 \text{ mg } NaNO_2} = 69{,}0 \text{ g } NaNO_2$$

$$\eta = \frac{62{,}1 \text{ g } NaNO_2 \text{ (real)}}{69{,}0 \text{ g } NaNO_2 \text{ (teórico)}} \cdot 100 = 90{,}0\ \%$$

4.46. El metano es uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero y se produce en cantidades importantes como consecuencia de los residuos de las granjas de animales para la alimentación. La reacción del metano con agua es una forma de preparar hidrógeno que puede emplearse como fuente de energía neta en las pilas de combustible.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$$

Se combinan 995 g de metano y 2.510 g de agua:
a) ¿Quién es el reactivo limitante?
b) ¿Cuál es la masa máxima de hidrógeno que se puede preparar?
c) ¿Qué masa de reactivo en exceso quedará cuando acabe la reacción?

(Baleares 2005)

a) Para determinar el reactivo limitante se calculan las cantidades iniciales de cada una de las sustancias reaccionantes:

$$\left.\begin{array}{l} 995\ \text{g CH}_4 \cdot \dfrac{1\ \text{mol CH}_4}{16{,}0\ \text{g CH}_4} = 62{,}2\ \text{mol CH}_4 \\[2ex] 2.150\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} = 139\ \text{mol H}_2\text{O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{62{,}2\ \text{mol CH}_4}{139\ \text{mol H}_2\text{O}} = 0{,}447$$

Como la relación molar es menor que 1 quiere decir que sobra H_2O, por lo que CH_4 es el reactivo limitante que determina las cantidades de H_2O en exceso y de H_2 que se obtiene.

b) Relacionando CH_4 con H_2:

$$62{,}2\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol CH}_4} \cdot \frac{2{,}0\ \text{g H}_2}{1\ \text{mol H}_2} = 373\ \text{g H}_2$$

c) Relacionando CH_4 con H_2O:

$$62{,}2\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol CH}_4} = 62{,}2\ \text{mol H}_2\text{O}$$

La cantidad de H_2O en exceso es:

$$139\ \text{mol H}_2\text{O (inicial)} - 62{,}2\ \text{mol H}_2\text{O (gastado)} = 76{,}8\ \text{mol H}_2\text{O (exceso)}$$

La masa correspondiente es:

$$76{,}8\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 1{,}38 \cdot 10^3\ \text{g H}_2\text{O}$$

4.47. Una muestra de hulla contiene 1,6 % en peso de azufre. Mediante la combustión, el azufre se oxida a dióxido de azufre gaseoso que contamina la atmósfera:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

Un tratamiento posterior del dióxido de azufre con cal viva, CaO, transforma el SO_2 en $CaSO_3$. Si una central térmica consume diariamente 6.600 t de hulla, calcule:
a) La masa, en kg, de SO_2 que se produce.
b) El volumen, en m^3, de SO_2 que se libera a una temperatura de 20 °C y 1 atm de presión.
c) Si el consumo diario de CaO es de 150 t ¿se puede eliminar todo el SO_2 producido? En caso contrario, ¿qué cantidad de SO_2 se libera a la atmósfera?

(Córdoba 2005)

a) La cantidad S presente en la hulla es:

$$6.600\ \text{t hulla} \cdot \frac{10^6\ \text{g hulla}}{1\ \text{t hulla}} \cdot \frac{1{,}6\ \text{g S}}{100\ \text{g hulla}} \cdot \frac{1\ \text{mol S}}{32{,}1\ \text{g S}} = 3{,}3 \cdot 10^6\ \text{mol S}$$

Relacionando S y SO_2 liberado en la combustión:

$$3{,}3\cdot10^6\ \text{mol S}\cdot\frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol S}}\cdot\frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol S}}\cdot\frac{64{,}1\ \text{g SO}_2}{1\ \text{mol SO}_2}\cdot\frac{1\ \text{kg SO}_2}{10^3\ \text{g SO}_2}=2{,}1\cdot10^5\ \text{kg SO}_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V=\frac{(3{,}3\cdot10^6\ \text{mol SO}_2)\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(20+273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}}\cdot\frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}}=7{,}9\cdot10^4\ \text{m}^3\ \text{SO}_2$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre SO_2 y CaO es:

$$SO_2(g)+CaO(s)\rightarrow CaSO_3(s)$$

Relacionando CaO y SO_2 se obtiene la cantidad de esta sustancia eliminada:

$$150\ \text{t CaO}\cdot\frac{10^6\ \text{g CaO}}{1\ \text{t CaO}}\cdot\frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}}\cdot\frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol CaO}}\cdot\frac{64{,}1\ \text{g SO}_2}{1\ \text{mol SO}_2}\cdot\frac{1\ \text{kg SO}_2}{10^3\ \text{g SO}_2}=1{,}71\cdot10^5\ \text{kg SO}_2$$

Como esta cantidad es menor que la obtenida en el apartado a), no se elimina todo el SO_2 producido, y la cantidad que se libera a la atmósfera es:

$$2{,}1\cdot10^5\ \text{kg SO}_2\ \text{(producido)}-1{,}71\cdot10^5\ \text{kg SO}_2\ \text{(consumido)}=4{,}0\cdot10^4\ \text{kg SO}_2\ \text{(liberado)}$$

4.48. Ante la posible falta de reservas de petróleo se ha ensayado en algunos vehículos otros tipos de combustibles, entre ellos una mezcla de butano y etanol.
a) Escriba la reacción de combustión de cada sustancia.
b) Determine cuál de ellos contribuye más al efecto invernadero (emisión de CO_2) si se queman 100 g de cada uno.

(Canarias 2005)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión del butano y del etanol son, respectivamente:

$$2\ C_4H_{10}(g)+13\ O_2(g)\rightarrow 8\ CO_2(g)+10\ H_2O(l)$$

$$C_2H_6O(l)+3\ O_2(g)\rightarrow 2\ CO_2(g)+3\ H_2O(l)$$

b) La masa de CO_2 producida en la combustión de 100 g de butano es:

$$100\ \text{g C}_4\text{H}_{10}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_4\text{H}_{10}}{58{,}0\ \text{g C}_4\text{H}_{10}}\cdot\frac{4\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_4\text{H}_{10}}\cdot\frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2}=303\ \text{g CO}_2$$

La masa de CO_2 producida en la combustión de 100 g de etanol es:

$$100\ \text{g C}_2\text{H}_6\text{O}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_6\text{O}}\cdot\frac{2\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_2\text{H}_6\text{O}}\cdot\frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2}=191\ \text{g CO}_2$$

A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que el butano contribuye más que el etanol al efecto invernadero.

4.49. La cerusita, un mineral que contiene plomo, es carbonato de plomo(II) impuro. Para analizar una muestra del mineral y determinar su contenido en $PbCO_3$ se trata la muestra primero con ácido nítrico con el fin de disolver el carbonato de plomo(II):

$$PbCO_3(s)+HNO_3(aq)\rightarrow Pb(NO_3)_2(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)$$

A continuación se añade ácido sulfúrico que precipita sulfato de plomo(II):

$$Pb(NO_3)_2(aq)+H_2SO_4(aq)\rightarrow PbSO_4(s)+HNO_3(aq)$$

El sulfato de plomo(II) puro se separa y se pesa. Suponiendo que una muestra de 0,583 g de mineral produce 0,628 g de $PbSO_4$. Ajuste la estequiometría de las dos reacciones y calcule el porcentaje en masa de $PbCO_3$ en la muestra de mineral.

(Baleares 2006)

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones dadas son:

$$PbCO_3(s)+2\ HNO_3(aq)\rightarrow Pb(NO_3)_2(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)$$

$$Pb(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2\ HNO_3(aq)$$

Relacionando $PbSO_4$ y mineral se obtiene la riqueza de este:

$$\frac{0{,}628\ g\ PbSO_4}{0{,}583\ g\ mineral} \cdot \frac{1\ mol\ PbSO_4}{303{,}2\ g\ PbSO_4} \cdot \frac{1\ mol\ PbCO_3}{1\ mol\ PbSO_4} \cdot \frac{267{,}2\ g\ PbCO_3}{1\ mol\ PbCO_3} \cdot 100 = 94{,}9\ \%\ PbCO_3$$

4.50. El carbonato de sodio se utiliza principalmente en la fabricación de vidrio. El Na_2CO_3 producido en los EE.UU. procede actualmente, en su mayor parte de fuentes naturales como el mineral trona que es una mezcla que contiene Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ y que se encuentra en lagos secos de California y en inmensos depósitos en el oeste del estado de Wyoming.
Se toma una muestra que pesa 1,0235 g y una vez disuelta en agua se hace reaccionar con exceso de $Ba(OH)_2$ de modo que se obtiene por precipitación 2,1028 g de $BaCO_3$ según las reacciones siguientes ajustadas:

$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2\ NaOH$$
$$NaHCO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + NaOH + H_2O$$

a) Determine el porcentaje en peso de Na_2CO_3 en la mezcla original.
El hidrogenocarbonato de sodio se puede aislar y vender como bicarbonato de sodio o convertirlo en carbonato de sodio por calentamiento según la reacción siguiente:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

b) ¿Qué volumen de $CO_2(g)$ medido en condiciones normales se produciría en la descomposición térmica total de 100 g de $NaHCO_3(s)$ puro?

(Sevilla 2006)

a) Llamando x e y a las masas de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ contenidas en el mineral y relacionando estas cantidades con el $BaCO_3$ precipitado:

$$x\ g\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{106{,}0\ g\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ mol\ BaCO_3}{1\ mol\ Na_2CO_3} = \frac{x}{106{,}0} mol\ BaCO_3$$

$$y\ g\ NaHCO_3 \cdot \frac{1\ mol\ NaHCO_3}{84{,}0\ g\ NaHCO_3} \cdot \frac{1\ mol\ BaCO_3}{1\ mol\ NaHCO_3} = \frac{y}{84{,}0} mol\ BaCO_3$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\left.\begin{array}{r} \left(\frac{x}{106{,}0} + \frac{y}{84{,}0}\right) mol\ BaCO_3 = 2{,}1028\ g\ BaCO_3 \cdot \frac{1\ mol\ BaCO_3}{197{,}3\ g\ Na_2CO_3} \\ x\ g\ Na_2CO_3 + y\ g\ NaHCO_3 = 1{,}0235\ g\ mineral \end{array}\right\}$$

Se obtiene:

$$x = 0{,}618\ g\ Na_2CO_3 \qquad y = 0{,}406\ g\ NaHCO_3$$

El porcentaje de Na_2CO_3 en el mineral es:

$$\frac{0{,}618\ g\ Na_2CO_3}{1{,}0235\ g\ mineral} \cdot 100 = 60{,}4\ \%\ Na_2CO_3$$

b) Relacionando $NaHCO_3$ con CO_2:

$$100\ g\ NaHCO_3 \cdot \frac{1\ mol\ NaHCO_3}{84{,}0\ g\ NaHCO_3} \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{1\ mol\ NaHCO_3} = 1{,}19\ mol\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}19\ mol\ CO_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 26{,}7\ L\ CO_2$$

4.51. Una muestra de 1.800 g de piedra caliza, $CaCO_3$, se somete a calentamiento de modo que parcialmente se transforma en óxido de calcio, CaO, según la reacción:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Se obtiene así un residuo de 1.000 g, compuesto por $CaCO_3$ y CaO, que tratado con disolución 12,0 M de HCl consume 2,50 L según las reacciones:

$$CaCO_3(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$CaO(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

Calcule:

a) El porcentaje de $CaCO_3$ en la piedra caliza.

b) El volumen de CO_2 que se produce en el proceso medido a 80 °C y 1,50 atm.

(Murcia 2006)

a) La cantidad de HCl consumido en ambas reacciones es:

$$2{,}50\ \text{L HCl } 12{,}0\ \text{M} \cdot \frac{12{,}0\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl } 12{,}0\ \text{M}} = 30{,}0\ \text{mol HCl}$$

Llamando x e y a las masas de $CaCO_3$ y CaO contenidas en la mezcla y relacionando estas cantidades con el HCl consumido:

$$x\ \text{g CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol CaCO}_3} + y\ \text{g CaO} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol CaO}} = 30{,}0\ \text{mol HCl}$$

Relacionando las masas de $CaCO_3$ y CaO con la mezcla:

$$x\ \text{g CaCO}_3 + y\ \text{g CaO} = 1.000\ \text{g mezcla}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 364\ \text{g CaCO}_3 \qquad y = 636\ \text{g CaO}$$

El porcentaje de $CaCO_3$ muestra de caliza es:

$$\frac{364\ \text{g CaCO}_3}{1.800\ \text{g caliza}} \cdot 100 = 20{,}2\ \%\ \text{CaCO}_3$$

b) El CO_2 se produce solo a partir del $CaCO_3$ contenido en la caliza:

$$364\ \text{g CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 3{,}64\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(3{,}64\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (80 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}50\ \text{atm}} = 70{,}2\ \text{L CO}_2$$

4.52. Determine la riqueza de una muestra de sulfato de amonio sabiendo que al tratar 1,316 kg de sulfato de amonio sólido impuro con disolución de hidróxido de sodio se recogen 377 L de amoníaco (que corresponden al 90,0 % del volumen total de amoníaco desprendido), medidos a la temperatura de 18 °C y la presión de mercurio de 742 mmHg.

(Cádiz 2006) (Asturias 2006)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $(NH_4)_2SO_4$ y NaOH es:

$$(NH_4)_2SO_4(s) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ NH_3(g) + 2\ H_2O(l)$$

El volumen de NH_3 desprendido es:

$$377\ \text{L NH}_3\ \text{(recogido)} \frac{100\ \text{L NH}_3\ \text{(desprendido)}}{90{,}0\ \text{L NH}_3\ \text{(recogido)}} = 419\ \text{L NH}_3$$

Suponiendo comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{742\ \text{mmHg} \cdot (419\ \text{L NH}_3)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (18 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 17{,}1\ \text{mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 con $(NH_4)_2SO_4$:

$$17{,}1\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol (NH}_4)_2\text{SO}_4}{2\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{132{,}0\ \text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol (NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1{,}13 \cdot 10^3\ \text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1{,}13 \cdot 10^3\ \text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{1{,}316\ \text{kg muestra}} \cdot \frac{1\ \text{kg muestra}}{10^3\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 85{,}8\ \%\ \text{(NH}_4)_2\text{SO}_4$$

4.53. Las plantas utilizan CO_2 y H_2O para formar azúcares mediante en el proceso de fotosíntesis, de acuerdo a la reacción general:

$$12\ CO_2 + 11\ H_2O \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + 12\ O_2$$

a) ¿Qué volumen de CO_2 a 30 °C y 730 mmHg utiliza una planta para sintetizar un 500 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$?

b) Sabiendo que el contenido en una muestra de aire contiene 0,035 % *V/V* de CO_2, ¿qué volumen de aire, en las condiciones normales de presión y temperatura, purifica la planta por cada 100 g de azúcares sintetizados?

(Córdoba 2006)

a) Relacionando $C_{12}H_{22}O_{11}$ con CO_2:

$$500\ \text{g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342{,}0\ \text{g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot \frac{12\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 17{,}5\ \text{mol CO}_2$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{17{,}5\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}}{730\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 453\ \text{L CO}_2$$

b) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa, la composición volumétrica coincide con la composición molar. Relacionando $C_{12}H_{22}O_{11}$ con CO_2:

$$100\ \text{g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342{,}0\ \text{g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot \frac{12\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot \frac{100\ \text{mol aire}}{0{,}035\ \text{mol CO}_2} = 1{,}00 \cdot 10^4\ \text{mol aire}$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen de aire purificado es:

$$V = \frac{(1{,}00 \cdot 10^4\ \text{mol aire}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 2{,}24 \cdot 10^4\ \text{L aire}$$

4.54. En un hospital de 2.000 camas se generan 2,40 kg de residuos por cama y día que son tratados mediante incineración a 1.200 °C.

a) Sabiendo que por cada kg de residuos incinerados se producen 3,10 m^3 de emisión gaseosa, con una concentración en partículas de 12,0 g m^{-3}, calcule la cantidad, expresada en kg $día^{-1}$, de partículas emitidas a la atmósfera.

b) Las cenizas retiradas del horno incinerador, que suponen el 30,0 % de la masa inicial de los residuos, se tratan con un reactivo inertizador en proporción de 1 kg de reactivo por cada 3 kg de cenizas, generándose unos bloques de densidad 1,60 g cm^{-3}. ¿Qué volumen de estos bloques, expresado en m^3, se producirá cada año en el hospital?

c) En la sección de radioterapia del hospital se produce un vertido de 600 L diarios, contaminado por Ra(II) en concentraciones de 800 mg L^{-1}. Calcule la cantidad estequiométrica de sulfato de sodio, expresada en g $día^{-1}$, necesaria para precipitar todo el radio como $RaSO_4$ según la reacción:

$$Na_2SO_4 + Ra^{2+} \rightarrow RaSO_4 + 2\ Na^+$$

(Castilla y León 2006)

a) La cantidad diaria de residuo que se genera en el hospital en un día es:

$$2.000 \text{ camas} \cdot \frac{2{,}40 \text{ kg residuo}}{\text{cama}} = 4{,}80 \cdot 10^3 \text{ kg residuo}$$

La masa de partículas emitidas a la atmósfera cada día es:

$$4{,}80 \cdot 10^3 \text{ kg residuo} \cdot \frac{3{,}10 \text{ m}^3 \text{ gas}}{\text{kg residuo}} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g partículas}}{\text{m}^3 \text{ gas}} \cdot \frac{1 \text{ kg partículas}}{10^3 \text{ g partículas}} = 188 \text{ kg partículas}$$

b) La cantidad anual empleada de reactivo inertizador es:

$$1 \text{ año} \cdot \frac{4{,}80 \cdot 10^3 \text{ kg residuo}}{\text{día}} \cdot \frac{365 \text{ día}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{30{,}0 \text{ kg ceniza}}{100 \text{ kg residuo}} \cdot \frac{1 \text{ kg reactivo}}{3 \text{ kg ceniza}} = 1{,}75 \cdot 10^5 \text{ kg reactivo}$$

El volumen anual de reactivo inertizador es:

$$1{,}75 \cdot 10^5 \text{ kg reactivo} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ reactivo}}{1{,}60 \text{ g reactivo}} \cdot \frac{10^3 \text{ g reactivo}}{1 \text{ kg reactivo}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ reactivo}}{10^6 \text{ cm}^3 \text{ reactivo}} = 109 \text{ m}^3 \text{ reactivo}$$

c) La cantidad diaria vertida de residuo radiactivo de Ra^{2+} es:

$$600 \text{ L vertido} \cdot \frac{800 \text{ mg } Ra^{2+}}{\text{L vertido}} \cdot \frac{1 \text{ g } Ra^{2+}}{10^3 \text{ mg } Ra^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Ra^{2+}}{226{,}0 \text{ g } Ra^{2+}} = 2{,}12 \text{ mol } Ra^{2+}$$

Relacionando Ra^{2+} con Na_2SO_4:

$$2{,}12 \text{ mol } Ra^{2+} \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{1 \text{ mol } Ra^{2+}} \cdot \frac{142{,}0 \text{ g } Na_2SO_4}{1 \text{ mol } Na_2SO_4} = 301 \text{ g } Na_2SO_4$$

4.55. El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio según la reacción:

$$H_2SO_4 + KBr \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + Br_2 + H_2O$$

Calcule:

a) En el supuesto de que se obtengan 25 L de SO_2, medidos a 27 °C y 1,7 atm, ¿qué volumen de bromo líquido de densidad 3,12 g mL^{-1} se habrán generado?

b) Indique cuál sería la cantidad mínima de partida del reactivo KBr para el citado proceso, en el caso de que la riqueza del producto fuese del 92 %, suponiendo que el rendimiento de la reacción llega al 95 %.

(Castilla y León 2006)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y KBr es:

$$2\ H_2SO_4(aq) + 2\ KBr(s) \rightarrow K_2SO_4(aq) + SO_2(g) + Br_2(l) + 2\ H_2O(l)$$

a) Suponiendo comportamiento ideal, el número de moles de SO_2 es:

$$n = \frac{1{,}72 \text{ atm} \cdot (25 \text{ L } SO_2)}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15) \text{ K}} = 1{,}7 \text{ mol } SO_2$$

Relacionando SO_2 con Br_2:

$$1{,}7 \text{ mol } SO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } Br_2}{1 \text{ mol } SO_2} \cdot \frac{159{,}8 \text{ g } Br_2}{1 \text{ mol } Br_2} \cdot \frac{1 \text{ mL } Br_2}{3{,}12 \text{ g } Br_2} = 87 \text{ mL } Br_2$$

b) Relacionando SO_2 con KBr suponiendo riqueza 92 % y rendimiento 95 %:

$$x \text{ g KBr 92 \%} \cdot \frac{92 \text{ g KBr}}{100 \text{ g KBr 92 \%}} \cdot \frac{95 \text{ g KBr (real)}}{100 \text{ g KBr (teórico)}} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119{,}0 \text{ g KBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{2 \text{ mol KBr}} = 1{,}7 \text{ mol } SO_2$$

Se obtiene, $x = 4{,}6 \cdot 10^2$ g KBr 92 %.

4.56. El ácido fosfórico, también llamado ortofosfórico, se puede obtener tratando el mineral fosforita (fosfato de calcio impuro) con ácido sulfúrico concentrado, según la siguiente ecuación química:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\ H_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ H_3PO_4(aq) + 3\ CaSO_4(s)$$

Se hacen reaccionar 2,00 kg de fosforita (70,0 % en peso de fosfato de calcio) con la cantidad adecuada de ácido sulfúrico concentrado, obteniéndose una disolución acuosa de ácido fosfórico de densidad 1,34 g mL^{-1} y riqueza 50 % en masa. Calcule el volumen obtenido, en litros, del ácido fosfórico con la riqueza y densidad citados.

(Preselección Valencia 2006)

La cantidad de $Ca_3(PO_4)_2$ contenido en la fosforita es:

$$2{,}00\ \text{kg fosforita} \cdot \frac{10^3\ \text{g fosforita}}{1\ \text{kg fosforita}} \cdot \frac{70{,}0\ \text{g}\ Ca_3(PO_4)_2}{100\ \text{g fosforita}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2}{310{,}3\ \text{g}\ Ca_3(PO_4)_2} = 4{,}52\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2$$

Relacionando $Ca_3(PO_4)_2$ y H_3PO_4:

$$4{,}52\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ H_3PO_4}{1\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2} \cdot \frac{98{,}0\ \text{g}\ H_3PO_4}{1\ \text{mol}\ H_3PO_4} = 886\ \text{g}\ H_3PO_4$$

Como el H_3PO_4 es una disolución de riqueza 50,0 %:

$$886\ \text{g}\ H_3PO_4 \cdot \frac{100\ \text{g}\ H_3PO_4\ 50\ \%}{50{,}0\ \text{g}\ H_3PO_4} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ H_3PO_4\ 50\ \%}{1{,}34\ \text{g}\ H_3PO_4\ 50\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L}\ H_3PO_4\ 50\ \%}{10^3\ \text{mL}\ H_3PO_4\ 50\ \%} = 1{,}32\ \text{L}\ H_3PO_4\ 50\ \%$$

4.57. Las primeras cerillas no tóxicas fueron patentadas en Estados Unidos por la Diamond Match Co. en 1910. Como material inflamable, para la cabeza de la cerilla, se utilizaba trisulfuro de tetrafósforo. Este sulfuro se prepara calentando una mezcla de azufre y fósforo rojo en proporción estequiométrica:

$$4\ P(s) + 3\ S(s) \rightarrow P_4S_3(s)$$

Cuando arde la cerilla se desprenden humos blancos de P_4O_{10} y SO_2 según:

$$P_4S_3(s) + 8\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s) + 3\ SO_2(g)$$

a) Calcule la cantidad de fósforo rojo necesaria para obtener 25,0 t de P_4S_3 si el rendimiento del proceso es del 80,0 %.

b) Calcule el volumen, en mL, medido a 200 °C y 770 mmHg, de SO_2 desprendido en la combustión completa de 0,250 g de P_4S_3.

(Preselección Valencia 2006) (Baleares 2014) (Granada 2019)

a) La cantidad de P_4S_3 que habría que sintetizar para obtener 25,0 t considerando un rendimiento del proceso del 80,0 % es:

$$x\ \text{t}\ P_4S_3\ \text{(teórico)} \cdot \frac{80\ \text{t}\ P_4S_3\ \text{(real)}}{100\ \text{t}\ P_4S_3\ \text{(teórico)}} = 25{,}0\ \text{t}\ P_4S_3\ \text{(real)} \qquad \rightarrow \qquad x = 31{,}3\ \text{t}\ P_4S_3$$

Relacionando P_4S_3 y P:

$$31{,}3\ \text{t}\ P_4S_3 \cdot \frac{10^6\ \text{g}\ P_4S_3}{1\ \text{t}\ P_4S_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ P_4S_3}{220{,}3\ \text{g}\ P_4S_3} \cdot \frac{4\ \text{mol P}}{1\ \text{mol}\ P_4S_3} \cdot \frac{31{,}0\ \text{g P}}{1\ \text{mol P}} \cdot \frac{1\ \text{t P}}{10^6\ \text{g P}} = 17{,}6\ \text{t P}$$

b) Relacionando P_4S_3 y SO_2:

$$0{,}250\ \text{g}\ P_4S_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ P_4S_3}{220{,}3\ \text{g}\ P_4S_3} \cdot \frac{3\ \text{mol}\ SO_2}{1\ \text{mol}\ P_4S_3} = 3{,}40 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ SO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el SO_2 es:

$$V = \frac{(3{,}40 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15)\ \text{K}}{770\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 130\ \text{mL}$$

4.58. Una muestra de 0,7380 g del sulfato $M_2(SO_4)_3$, al reaccionar con $BaCl_2$ en exceso, produjo 1,511 g de $BaSO_4$. Calcule la masa atómica de M.

(Valencia 2006) (Madrid 2010) (Castilla y León 2014)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre el sulfato metálico y $BaCl_2$ es:

$$M_2(SO_4)_3(s) + 3\ BaCl_2(aq) \rightarrow 2\ MCl_3(aq) + 3\ BaSO_4(s)$$

Relacionando $BaSO_4$ con $M_2(SO_4)_3$ se obtiene la masa del metal M:

$$1{,}511\ \text{g}\ BaSO_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ BaSO_4}{233{,}3\ \text{g}\ BaSO_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ M_2(SO_4)_3}{3\ \text{mol}\ BaSO_4} \cdot \frac{(2x + 288{,}3)\ \text{g}\ M_2(SO_4)_3}{1\ \text{mol}\ M_2(SO_4)_3} = 0{,}738\ \text{g}\ M_2(SO_4)_3$$

Se obtiene, $x = 26{,}92\ \text{g mol}^{-1}$.

La masa molar obtenida corresponde al elemento aluminio (Al) cuyo número de oxidación es +3.

(En Madrid 2010 y Castilla y León 2014 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

4.59. Calcule la cantidad de hidróxido de sodio que hay en una disolución, sabiendo que 100 mL de la misma necesitan, para ser neutralizados, 76 mL de ácido sulfúrico 1,0 M.

(Canarias 2006)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y NaOH es:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando H_2SO_4 con la disolución de NaOH:

$$76\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 1{,}0\ \text{M} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mol}\ H_2SO_4}{10^3\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 1{,}0\ \text{M}} \cdot \frac{2\ \text{mol NaOH}}{1{,}0\ \text{mol}\ H_2SO_4} \cdot \frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} = 6{,}1\ \text{g NaOH}$$

4.60. La Comunidad Autónoma de Galicia acoge en su territorio algunas de las centrales térmicas en las que se produce energía eléctrica a partir de la combustión de combustibles fósiles. El contenido en azufre de estos combustibles es la causa de que en la combustión se produzca dióxido de azufre, que es uno de los gases contaminantes de la atmósfera. En la atmósfera, el dióxido de azufre puede combinarse con el oxígeno para formar el trióxido de azufre. Por otra parte, el trióxido de azufre se combina con agua para dar lugar a la formación de ácido sulfúrico.
a) Escriba y ajuste las reacciones de formación de dióxido de azufre a partir de azufre elemental, del trióxido de azufre a partir del dióxido de azufre y del ácido sulfúrico a partir del trióxido de azufre.
b) Si en la central térmica se quema un combustible con un contenido del 1,25 % de azufre, determine la masa de ácido sulfúrico que se produce por cada tonelada de combustible quemado, teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción de formación del dióxido de azufre es del 90,0 % y el de la formación del trióxido de azufre es del 30,0 %.

(Galicia 2007)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:

- Formación del SO_2 a partir del azufre

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

- Formación del SO_3 a partir del SO_2

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

- Formación del H_2SO_4 a partir del SO_3

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

b) Sabiendo que la muestra contiene un 1,25 % de S, la cantidad de S que hay en 1 t de combustible es:

$$1{,}00\ \text{t combustible} \cdot \frac{10^6\ \text{g combustible}}{1\ \text{t combustible}} \cdot \frac{1{,}25\ \text{g S}}{100\ \text{g combustible}} \cdot \frac{1\ \text{mol S}}{32{,}1\ \text{g S}} = 391\ \text{mol S}$$

Relacionando S y SO_2 y teniendo en cuenta un rendimiento del 90,0 % para esa reacción:

$$391 \text{ mol S} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} \cdot \frac{90{,}0 \text{ mol } SO_2 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } SO_2 \text{ (teórico)}} = 352 \text{ mol } SO_2$$

Relacionando SO_2 y SO_3 y teniendo en cuenta un rendimiento del 30,0 % para esa reacción:

$$352 \text{ mol } SO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_3}{1 \text{ mol } SO_2} \cdot \frac{30{,}0 \text{ mol } SO_3 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } SO_3 \text{ (teórico)}} = 106 \text{ mol } SO_3$$

Si todo el SO_3 se transforma en H_2SO_4:

$$106 \text{ mol } SO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ mol } SO_3} \cdot \frac{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ kg } H_2SO_4}{10^3 \text{ g } H_2SO_4} = 10{,}4 \text{ kg } H_2SO_4$$

4.61. El óxido de cobre(II) y el óxido de hierro(III) pueden reducirse con hidrógeno gaseoso y formar el metal y agua.
a) Formule y ajuste cada una de las reacciones de reducción.
b) Se hacen reaccionar con hidrógeno gaseoso 27,1 g de una mezcla de los óxidos anteriores y se obtienen 7,70 g de agua. ¿Cuál es la composición centesimal de la mezcla?

(Baleares 2007)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones propuestas son:

$$CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$$

$$Fe_2O_3(s) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ H_2O(g)$$

b) La cantidad de H_2O que se obtiene en ambas reacciones es:

$$7{,}70 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O} = 0{,}428 \text{ mol } H_2O$$

Llamando x e y a las masas de Fe_2O_3 y CuO contenidas en la mezcla y relacionando estas cantidades con el H_2O producida:

$$x \text{ g } Fe_2O_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159{,}8 \text{ g } Fe_2O_3} \cdot \frac{3 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} + y \text{ g CuO} \cdot \frac{1 \text{ mol CuO}}{79{,}5 \text{ g CuO}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol CuO}} = 0{,}428 \text{ mol } H_2O$$

Relacionando las masas de Fe_2O_3 y CuO con la mezcla:

$$x \text{ g } Fe_2O_3 + y \text{ g CuO} = 27{,}1 \text{ g mezcla}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 14{,}0 \text{ g } Fe_2O_3 \qquad y = 13{,}1 \text{ g CuO}$$

Expresando el resultando en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{14{,}0 \text{ g } Fe_2O_3}{27{,}1 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 51{,}7\ \%\ Fe_2O_3 \qquad \frac{13{,}1 \text{ g CuO}}{27{,}1 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 48{,}3\ \%\ \text{CuO}$$

4.62. Un pesticida contiene entre otras sustancias, sulfato de talio. Al disolver una muestra de 10,20 g del pesticida en agua y añadir yoduro de sodio se obtiene un precipitado de 0,1964 g de yoduro de talio. La reacción que se produce es:

$$Tl_2SO_4(aq) + 2\ NaI(aq) \rightarrow 2\ TlI(s) + Na_2SO_4(aq).$$

a) ¿Cuál es el porcentaje en masa de Tl_2SO_4 en la muestra original?
b) ¿Cuántos moles de NaI son necesarios para precipitar tod el talio de la muestra?
c) ¿Cuántos litros de una disolución conteniendo 20,0 mg L^{-1} de talio pueden prepararse con 250 g del pesticida?

(Córdoba 2007)

a) La cantidad de TlI que precipita proporciona la de Tl_2SO_4 contenida en el pesticida:

$$\frac{0{,}1964\ \text{g TlI}}{10{,}20\ \text{g pesticida}} \cdot \frac{1\ \text{mol TlI}}{331{,}3\ \text{g TlI}} \cdot \frac{1\ \text{mol Tl}_2\text{SO}_4}{2\ \text{mol TlI}} \cdot \frac{504{,}8\ \text{g Tl}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol Tl}_2\text{SO}_4} \cdot 100 = 1{,}468\ \%\ \text{Tl}_2\text{SO}_4$$

b) Relacionando TlI con NaI se obtiene la cantidad de este necesaria para la precipitación:

$$0{,}1964\ \text{g TlI} \cdot \frac{1\ \text{mol TlI}}{331{,}3\ \text{g TlI}} \cdot \frac{2\ \text{mol NaI}}{2\ \text{mol TlI}} = 5{,}928 \cdot 10^{-4}\ \text{mol NaI}$$

c) La cantidad de talio que contiene el pesticida es:

$$250\ \text{g pesticida} \cdot \frac{1{,}47\ \text{g Tl}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g pesticida}} \cdot \frac{1\ \text{mol Tl}_2\text{SO}_4}{504{,}8\ \text{g Tl}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2\ \text{mol Tl}}{1\ \text{mol Tl}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{204{,}4\ \text{g Tl}}{1\ \text{mol Tl}} = 2{,}98\ \text{g Tl}$$

Relacionando la cantidad de Tl que contiene el pesticida con la disolución a preparar:

$$2{,}98\ \text{g Tl} \cdot \frac{10^3\ \text{mg Tl}}{1\ \text{g Tl}} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{20{,}0\ \text{mg Tl}} = 149\ \text{L disolución}$$

4.63. El antimonio tiene una creciente importancia en la industria de semiconductores, en la producción de diodos y de detectores de infrarrojos. Compuestos de antimonio en forma de óxidos, sulfuros, antimoniatos y halogenuros se emplean en la fabricación de materiales resistentes al fuego, esmaltes, vidrios, pinturas y cerámicas. El trióxido de antimonio es el más importante y se usa principalmente como retardante de llama. Estas aplicaciones como retardantes de llama comprenden distintos mercados como ropa, juguetes o cubiertas de asientos. El metal antimonio se puede obtener a partir de Sb_4O_6 por reacción con carbono, según la siguiente ecuación química:

$$Sb_4O_6(s) + 6\ C(grafito) \rightarrow 4\ Sb(s) + 6\ CO(g)$$

a) Si se utilizan 125 g de C y 300 g de Sb_4O_6, ¿qué cantidad de Sb metálico se obtiene, si el rendimiento de la reacción es del 80,0 %?

b) ¿Qué cantidad de mineral de antimonio del 75,0 % de riqueza en Sb_4O_6 es necesario consumir para que se desprendan 28,0 L de CO (g) medidos a 740 mmHg y 40 °C?

(Murcia 2007)

a) Al existir cantidades iniciales de ambos reactivos se debe determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. El número de moles de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{r} 125\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12\ \text{g C}} = 10{,}4\ \text{mol C} \\ 300\ \text{g Sb}_4\text{O}_6 \cdot \dfrac{1\ \text{mol Sb}_4\text{O}_6}{583{,}2\ \text{g Sb}_4\text{O}_6} = 0{,}514\ \text{mol Sb}_4\text{O}_6 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{10{,}4\ \text{mol C}}{0{,}514\ \text{mol Sb}_4\text{O}_6} = 20{,}2$$

Como la relación molar es mayor que 6 quiere decir que sobra C, por lo que Sb_4O_6 es el reactivo limitante que determina las cantidades de productos que se forman.

Relacionando Sb_4O_6 con Sb y teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 80,0 %:

$$0{,}514\ \text{mol} \cdot \frac{4\ \text{mol Sb}}{1\ \text{mol Sb}_4\text{O}_6} \cdot \frac{121{,}8\ \text{g Sb}}{1\ \text{mol Sb}} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g Sb (real)}}{100\ \text{g Sb (teórico)}} = 200\ \text{g Sb}$$

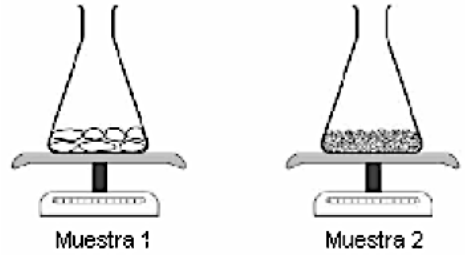
b) Suponiendo comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{740\ \text{mmHg} \cdot (28{,}0\ \text{L CO})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (40 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}06\ \text{mol CO}$$

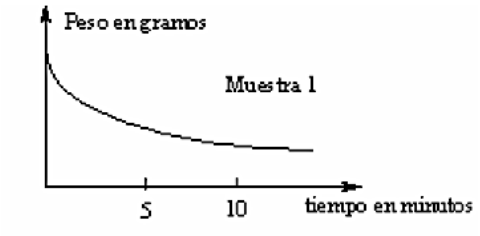
Relacionando CO con el mineral y teniendo en cuenta que este tiene una riqueza del 75,0 %:

$$1{,}06\ \text{mol CO} \cdot \frac{1\ \text{mol Sb}_4\text{O}_6}{6\ \text{mol CO}} \cdot \frac{583{,}2\ \text{g Sb}_4\text{O}_6}{1\ \text{mol Sb}_4\text{O}_6} \cdot \frac{100\ \text{g mineral}}{75{,}0\ \text{g Sb}_4\text{O}_6} = 137\ \text{g mineral}$$

4.64. En un experimento para estudiar el efecto de algunos factores sobre la velocidad de reacción, un estudiante pesó dos muestras diferentes de carbonato de calcio de 2,0 g cada una. Cada muestra fue colocada en un matraz sobre el plato de una balanza electrónica como se aprecia en la figura. La muestra 1 consta de grandes partículas de $CaCO_3$, mientras que la muestra 2 está formada por partículas mucho más pequeñas.



El estudiante añadió 100 mL de HCl 0,50 M a la muestra 1 y siguió la evolución de la masa a 18 °C como se muestra en la figura adjunta.



La reacción que tiene lugar es:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Para la muestra 1 y suponiendo la reacción completa del carbonato de calcio, calcule:
a) El volumen, en litros, de CO_2 producido a 18 °C y 1 atm.
b) La variación total de masa.
c) La concentración de HCl que permanece en el matraz.
Con la muestra 2 se realiza un experimento similar.
d) Dibuje un esquema de la gráfica de variación de masa con el tiempo comparándola con la que se obtuvo para la muestra 1. Razone el motivo de este comportamiento.
e) Si el matraz es de 1 litro y se tapa tras la adición de HCl, calcule la presión en el interior del matraz tras la desaparición del carbonato de calcio. Suponga que la temperatura se mantiene constante.

(Murcia 2007)

a) La cantidad de CO_2 que se obtiene es:

$$2{,}0\ \text{g}\ CaCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} = 0{,}020\ \text{mol}\ CO_2$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}020\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (18 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 0{,}48\ \text{L}\ CO_2$$

b) La pérdida de masa que se registra en el sistema se corresponde con la masa de CO_2 desprendido:

$$0{,}020\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}88\ \text{g}\ CO_2$$

c) La cantidad de HCl que se introducen en el matraz que contiene la muestra 1 es:

$$100\ \text{mL HCl 0,50 M} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mol HCl}}{10^3\ \text{mL HCl 0,50 M}} = 0{,}050\ \text{mol HCl}$$

Relacionando $CaCO_3$ y HCl se obtiene la cantidad de HCl que se consume en la reacción:

$$0{,}020\ \text{mol}\ CaCO_3 \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} = 0{,}040\ \text{mol HCl}$$

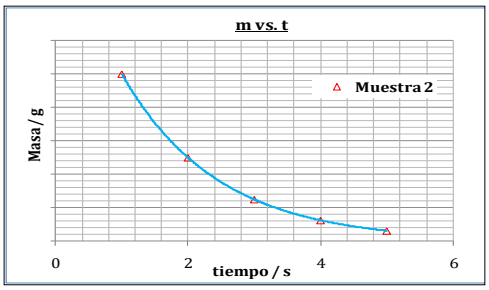
La cantidad de HCl que queda sin reaccionar al final del proceso es:

$$0{,}050 \text{ mol HCl (inicial)} - 0{,}040 \text{ mol HCl (gastado)} = 0{,}010 \text{ mol HCl (exceso)}$$

Considerando que no existe variación de volumen en la reacción, la concentración de la disolución de HCl sobrante es:

$$\frac{0{,}010 \text{ mol HCl}}{100 \text{ mL disolución HCl}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución HCl}}{1 \text{ L disolución HCl}} = 0{,}10 \text{ mol L}^{-1}$$

d) La imagen de la derecha muestra la variación de que experimenta la masa del sistema con el tiempo. Comparada la correspondiente al matraz 1 se observa que pendiente de la curva es mayor lo cual quiere decir que como la muestra 2 se encuentra más finamente pulverizada (mayor superficie específica) la reacción con HCl será más rápida.



e) Suponiendo comportamiento ideal, y despreciando el volumen ocupado por la disolución resultante, la presión en el interior del matraz se debe al CO_2 generado:

$$p = \frac{0{,}020 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (18 + 273{,}15) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0{,}48 \text{ atm}$$

4.65. El bromo se puede obtener en el laboratorio por reacción entre el bromuro de potasio, el ácido sulfúrico y el óxido de manganeso(IV), de acuerdo con la ecuación:

$$2 \text{ KBr} + \text{MnO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ KHSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Calcule:

a) La cantidad, en gramos, de H_2SO_4 del 60,0 % de riqueza en peso que se necesita para obtener 60,0 g de Br_2.

b) Si se hacen reaccionar 6,372 g de KBr con 11,42 g de H_2SO_4 del 60,0 % de riqueza en peso, en presencia de exceso de dióxido de manganeso, demuestre cuál de los compuestos es el reactivo limitante.

(Cádiz 2007)

a) Relacionando Br_2 con H_2SO_4:

$$60{,}0 \text{ g Br}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{159{,}8 \text{ g Br}_2} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Br}_2} \cdot \frac{98{,}1 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 111 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de H_2SO_4 de riqueza 60,0 %:

$$111 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60,0 \%}}{60{,}0 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 185 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60,0 \%}$$

b) La cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$6{,}372 \text{ g KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119{,}1 \text{ g KBr}} = 5{,}350 \cdot 10^{-2} \text{ mol KBr}$$

$$11{,}42 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60,0 \%} \cdot \frac{60{,}0 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60,0 \%}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98{,}1 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 6{,}98 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

La relación molar entre ambos es:

$$\frac{6{,}98 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{5{,}350 \cdot 10^{-2} \text{ mol KBr}} = 1{,}30$$

Como la relación molar es menor que 1,5 quiere decir que sobra KBr, por lo que H_2SO_4 es el reactivo limitante.

4.66. El amoniaco, el dióxido de carbono y la urea, $(NH_2)_2CO$, son moléculas muy relacionadas entre sí. De hecho, la urea se puede considerar como una diamida derivada del ácido carbónico (H_2CO_3) obtenida al sustituir los grupos –OH del ácido por dos grupos $-NH_2$.
La urea se prepara por la reacción del amoniaco con dióxido de carbono según la siguiente ecuación química no ajustada:

$$NH_3(g) + CO_2(g) \rightarrow (NH_2)_2CO\ (aq) + H_2O(l)$$

En un proceso se hacen reaccionar 637,2 g de amoniaco con 1.142 g de dióxido de carbono.
a) Ajuste la ecuación anterior y calcule cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante en las condiciones del proceso referido. Calcule la masa, en gramos, de urea que se formará y el volumen de reactivo en exceso, medido en c.n.
b) Cuando se analiza la orina, la cantidad de normal de urea entre 13 y 40 g/24 h (para efectuar este tipo de análisis se recoge orina cada 24 h, de esta forma se asegura que el resultado es representativo). El análisis de un paciente arroja un resultado de 25 g/24 h y si la eliminación normal de orina por este es de 2,5 L/24 h. ¿Cuál es la molaridad de la urea en la orina del paciente?
c) Escriba las estructuras de Lewis de las moléculas de amoniaco y de dióxido de carbono y prediga la geometría de la molécula de NH_3 en base a la Teoría de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV). Sabiendo que la molécula de CO_2 es lineal, ¿cuáles de las moléculas anteriores, NH_3 y CO_2, tienen momento dipolar neto distinto de cero? Razone la respuesta.
d) Postule la hibridación de los átomos de nitrógeno y de carbono de las moléculas de NH_3 y CO_2.
e) Cuando el amoniaco y el dióxido de carbono se disuelven separadamente en agua, es por medio de una reacción ácido-base. Escriba las reacciones ácido-base entre el $NH_3(g)$ y el $H_2O(l)$ y entre el CO_2 y el $H_2O(l)$. Identifique los ácidos y bases de Bronsted-Lowry en cada reacción.

(Sevilla 2007)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre CO_2 y NH_3 es:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightarrow (NH_2)_2CO(s) + H_2O(l)$$

Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 637{,}2\ \text{g NH}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 37{,}5\ \text{mol NH}_3 \\[2ex] 1.140\ \text{g CO}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} = 25{,}9\ \text{mol CO}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{37{,}5\ \text{mol NH}_3}{25{,}9\ \text{mol CO}_2} = 1{,}45$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda CO_2 sin reaccionar, por lo que el NH_3 es el reactivo limitante que determina la cantidad de $(NH_2)_2CO$ que se obtiene.

Relacionando NH_3 con $(NH_2)_2CO$:

$$37{,}5\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}}{2\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g (NH}_2)_2\text{CO}}{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}} = 2{,}25 \cdot 10^3\ \text{g (NH}_2)_2\text{CO}$$

Relacionando NH_3 con CO_2:

$$37{,}5\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{2\ \text{mol NH}_3} = 18{,}7\ \text{mol CO}_2\ \text{(reaccionado)}$$

La cantidad que queda sin reaccionar es:

$$25{,}9\ \text{mol CO}_2\ \text{(inicial)} - 18{,}7\ \text{mol CO}_2\ \text{(reaccionado)} = 7{,}20\ \text{mol CO}_2\ \text{(exceso)}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO_2 sobrante es:

$$V = \frac{(7{,}20\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 161\ \text{L CO}_2$$

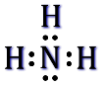
b) La cantidad de $(NH_2)_2CO$ eliminada diariamente por el paciente es:

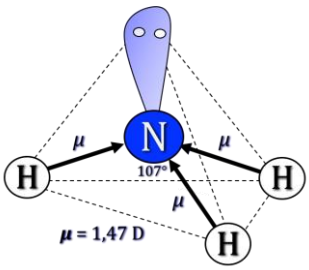
$$25\ \text{g}\ (NH_2)_2CO \cdot \frac{1\ \text{mol}\ (NH_2)_2CO}{60{,}0\ \text{g}\ (NH_2)_2CO} = 0{,}42\ \text{mol}\ (NH_2)_2CO$$

La concentración molar de $(NH_2)_2CO$ en la orina del paciente es:

$$\frac{0{,}42\ \text{mol}\ (NH_2)_2CO}{2{,}5\ \text{L orina}} = 0{,}17\ \text{M}$$

c) La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

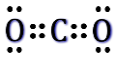




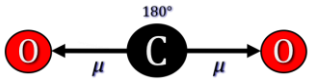
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.

Como el nitrógeno ($\chi = 3{,}04$) es más electronegativo que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$) los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu} = 1{,}47$ D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.



Como el oxígeno ($\chi = 3{,}44$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

d) Los átomos de carbono y de oxígeno presentan hibridación sp^2 ya que ambos se encuentran unidos por un doble enlace.

El átomo de nitrógeno presenta hibridación sp^3 ya que los enlaces que forman son sencillos.

e) De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

El equilibrio correspondiente a la ionización del amoniaco en disolución acuosa viene dado por la siguiente ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con la teoría de Bronsted, el NH_3 capta un protón y se comporta como base, mientras que, el H_2O cede un protón y se comporta como ácido.

El equilibrio correspondiente a la ionización del dióxido de carbono en disolución acuosa viene dado por la siguiente ecuación:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

De acuerdo con la teoría de Bronsted, el CO_2 cede un protón y se comporta como ácido, mientras que, el H_2O capta un protón y se comporta como base.

4.67. Se introducen en un recipiente de 2,5 L de capacidad y a 625 °C; 0,476 g de I_2(g) y 0,068 g de H_2(g). Calcule:
a) La presión total en el momento inicial de mezclado.
Se sabe que en este caso quedan sin reaccionar 0,158 g de I_2(g). Calcule:
b) Las cantidades, en moles, de las especies presentes en el momento de la reacción.
c) Las presiones parciales de las especies presentes en el momento de la reacción.

(Castilla y León 2007)

a) Las cantidades de sustancias que forman la mezcla inicial son:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}476\ \text{g I}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol I}_2}{254{,}0\ \text{g I}_2} = 1{,}87\cdot10^{-3}\ \text{mol I}_2 \\[2ex] 0{,}068\ \text{g H}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} = 3{,}4\cdot10^{-2}\ \text{mol H}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad n_\text{t} = 3{,}6\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa inicial es:

$$p = \frac{(3{,}6\cdot10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (625 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}5\ \text{L}} = 1{,}1\ \text{atm}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre I_2 y H_2 es:

$$\text{I}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2\ \text{HI(g)}$$

La cantidad de I_2 que queda sin reaccionar de I_2:

$$0{,}158\ \text{g I}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol I}_2}{253{,}8\ \text{g I}_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-4}\ \text{mol I}_2$$

La cantidad de H_2que reacciona de H_2:

$$6{,}23\cdot10^{-4}\ \text{mol I}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol I}_2} = 6{,}23\cdot10^{-4}\ \text{mol H}_2$$

La cantidad de H_2que queda sin reaccionar es:

$$3{,}4\cdot10^{-2}\ \text{mol H}_2\ \text{(inicial)} - 6{,}23\cdot10^{-4}\ \text{mol H}_2\ \text{(reaccionado)} = 3{,}3\cdot10^{-2}\ \text{mol H}_2\ \text{(exceso)}$$

La cantidad de HI que se forma es:

$$6{,}23\cdot10^{-4}\ \text{mol I}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol HI}}{1\ \text{mol I}_2} = 1{,}25\cdot10^{-3}\ \text{mol HI}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por cada especie es:

$$p_{\text{I}_2} = \frac{(6{,}23\cdot10^{-4}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (625 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}018\ \text{atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{(3{,}3\cdot10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (625 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}97\ \text{atm}$$

$$p_{\text{HI}} = \frac{(1{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (625 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}035\ \text{atm}$$

4.68. La tostación (calentamiento en atmósfera de aire con O_2) de sulfuros es la primera etapa para la obtención de algunos elementos químicos metálicos y de ácido sulfúrico. Cuando se utiliza como materia prima la pirita de hierro, FeS_2, la reacción química de tostación conduce a la formación de Fe_2O_3 y SO_2 principalmente. Conteste a las siguientes cuestiones poniendo en todas ellas las reacciones ajustadas de los procesos que intervienen.

a) Determine la cantidad de hierro que se puede obtener cuando se reducen con carbón, en las condiciones adecuadas, los 25 g de trióxido de dihierro obtenido en el proceso de tostación, si el rendimiento de este proceso de reducción es del 80 %.

Cuando el dióxido de azufre se utiliza para la preparación de ácido sulfúrico, hay que oxidarlo con el oxígeno, O_2, del aire, en presencia de catalizadores y a temperatura de 450 °C, para obtener trióxido de azufre, que después se recoge sobre agua obteniéndose una disolución de ácido sulfúrico.

b) Determine la concentración molar de la disolución de H_2SO_4 obtenida si en la valoración de 25 cm^3 de tal disolución se gastaron 40 cm^3 de hidróxido de sodio 0,1 M.

c) Calcule el rendimiento del proceso de tostación si la cantidad de pirita utilizada fue de 100 g.

Suponiendo que el rendimiento del proceso de tostación es el mismo respecto a la obtención de dióxido de azufre:

d) Calcule el volumen de agua sobre el que se recogió (reaccionó) el trióxido de azufre, si el rendimiento de la oxidación con el aire es del 50 %.

(Castilla y León 2007)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reducción de Fe_2O_3 con C es:

$$2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(s) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

Relacionando Fe_2O_3 con Fe:

$$25\ g\ Fe_2O_3 \cdot \frac{1\ mol\ Fe_2O_3}{159{,}6\ g\ Fe_2O_3} \cdot \frac{2\ mol\ Fe}{1\ mol\ Fe_2O_3} \cdot \frac{55{,}8\ g\ Fe}{1\ mol\ Fe} \cdot \frac{80\ g\ Fe\ (real)}{100\ g\ Fe\ (teórico)} = 14\ g\ Fe$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y NaOH es:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con H_2SO_4:

$$\frac{40\ cm^3\ NaOH\ 0{,}1\ M}{25\ cm^3\ H_2SO_4} \cdot \frac{0{,}1\ mmol\ NaOH}{1\ cm^3\ NaOH\ 0{,}1\ M} \cdot \frac{1\ mmol\ H_2SO_4}{2\ mmol\ NaOH} = 0{,}08\ mol\ L^{-1}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la tostación de la pirita es:

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g)$$

Relacionando pirita con Fe_2O_3:

$$100\ g\ FeS_2 \cdot \frac{1\ mol\ FeS_2}{119{,}8\ g\ FeS_2} \cdot \frac{2\ mol\ Fe_2O_3}{4\ mol\ FeS_2} \cdot \frac{159{,}6\ g\ Fe_2O_3}{1\ mol\ Fe_2O_3} = 66{,}6\ g\ Fe_2O_3$$

El rendimiento del proceso de tostación es:

$$\eta = \frac{25\ g\ Fe_2O_3\ (real)}{66{,}6\ g\ Fe_2O_3\ (teórico)} \cdot 100 = 38\ \%$$

d) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la obtención de H_2SO_4 son:

$$2\ SO_2(aq) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

La ecuación global es:

$$SO_2(g) + ½\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

Relacionando H_2O con Fe_2O_3 teniendo en cuenta un rendimiento del 50 % para el proceso de oxidación:

$$x \text{ mol } H_2O \cdot \frac{100 \text{ mol } H_2O \text{ (teórico)}}{50 \text{ mol } H_2O \text{ (real)}} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{2 \text{ mol } Fe_2O_3}{8 \text{ mol } SO_2} \cdot \frac{159{,}6 \text{ g } Fe_2O_3}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} = 25 \text{ g } Fe_2O_3$$

Se obtiene, $x = 0{,}31$ mol H_2O.

Considerando para el H_2O una densidad de 1,0 g cm^{-3}, el volumen gastado es:

$$0{,}31 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ } H_2O}{1{,}0 \text{ g } H_2O} = 5{,}6 \text{ cm}^3 \text{ } H_2O$$

4.69. Para alimentar las calderas de una industria, se utiliza carbón que contiene 80,0 % de carbono y 3,0 % de azufre. Si el consumo de carbón es 4,00 t día^{-1} y los gases emitidos son 2.000 m^3 h^{-1}, calcule:
a) La concentración de partículas en el gas de emisión, expresada en mg m^{-3}, si un 3,0 % del contenido inicial en carbono del carbón se emite en forma de partículas inquemadas.
b) El contenido en SO_2 en los gases de emisión, expresado en mg m^{-3}.
c) ¿Qué rendimiento tendría que exigirse al sistema de depuración de SO_2 si la normativa medioambiental limitase las emisiones del mismo a un máximo de 500 mg m^{-3}?
d) Si para depurar los gases se opta por tratarlos con caliza para transformarlos en sulfato de calcio según la reacción:

$$CaCO_3 + SO_2 + ½\, O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$$

¿qué cantidad estequiométrica anual de caliza, expresada en toneladas, se necesita para eliminar las emisiones de SO_2, si se dispone de una caliza del 83 % de riqueza en carbonato de calcio?
e) ¿Qué cantidad de sulfato de calcio, expresada en toneladas, se retirará anualmente si el mismo contiene un 30 % en masa de humedad?

(Castilla y León 2007)

a) Las cantidades de C y S contenidas en el carbón son, respectivamente:

$$\frac{4{,}00 \text{ t carbón}}{\text{día}} \cdot \frac{10^6 \text{ g carbón}}{1 \text{ t carbón}} \cdot \frac{80{,}0 \text{ g C}}{100 \text{ g carbón}} = 3{,}20 \cdot 10^6 \frac{\text{g C}}{\text{día}}$$

$$\frac{4{,}00 \text{ t carbón}}{\text{día}} \cdot \frac{10^6 \text{ g carbón}}{1 \text{ t carbón}} \cdot \frac{3{,}0 \text{ g S}}{100 \text{ g carbón}} = 1{,}2 \cdot 10^5 \frac{\text{g S}}{\text{día}}$$

El caudal diario de gas emitido es:

$$24 \text{ h} \cdot \frac{2.000 \text{ m}^3 \text{ gas}}{\text{h}} = 4{,}800 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ gas}$$

La cantidad de C emitido sin quemar por día es:

$$3{,}20 \cdot 10^6 \text{ g C} \cdot \frac{3{,}0 \text{ g C (sin quemar)}}{100 \text{ g C (total)}} = 9{,}6 \cdot 10^4 \text{ g C}$$

La concentración diaria de partículas de C sin quemar en el gas de emisión es:

$$\frac{9{,}6 \cdot 10^4 \text{ g C}}{4{,}800 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ gas}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg C}}{1 \text{ g C}} = 2{,}0 \cdot 10^3 \frac{\text{mg C}}{\text{m}^3 \text{ gas}}$$

b) Suponiendo que todo el SO_2 procede del S contenido en el carbón que se quema en un día:

$$1{,}2 \cdot 10^5 \text{ g S} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}1 \text{ g S}} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} \cdot \frac{64{,}1 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} = 2{,}4 \cdot 10^5 \text{ g } SO_2$$

La concentración diaria de SO_2 en el gas de emisión es:

$$\frac{2{,}4 \cdot 10^5 \text{ g } SO_2}{4{,}800 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ gas}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg } SO_2}{1 \text{ g } SO_2} = 5{,}0 \cdot 10^3 \frac{\text{mg } SO_2}{\text{m}^3 \text{ gas}}$$

c) La cantidad de SO_2 a eliminar del gas emitido para cumplir la normativa medioambiental es:

$$5{,}0\cdot10^3\,\frac{\text{mg SO}_2\text{ (total)}}{\text{m}^3\text{ gas}} - 5{,}00\cdot10^2\,\frac{\text{mg SO}_2\text{ (normativa)}}{\text{m}^3\text{ gas}} = 4{,}5\cdot10^3\,\frac{\text{mg SO}_2\text{ (eliminado)}}{\text{m}^3\text{ gas}}$$

El rendimiento del proceso de eliminación de SO_2 es:

$$\frac{4{,}5\cdot10^3\,\frac{\text{mg SO}_2\text{ (eliminado)}}{\text{m}^3\text{ gas}}}{5{,}0\cdot10^3\,\frac{\text{mg SO}_2\text{ (total)}}{\text{m}^3\text{ gas}}}\cdot 100 = 90\ \%$$

d) La cantidad total de SO_2 a eliminar del gas emitido en un año es:

$$1\text{ año}\cdot\frac{4{,}5\cdot10^3\text{ mg SO}_2}{\text{m}^3\text{ gas}}\cdot\frac{2.000\text{ m}^3\text{ gas}}{\text{h}}\cdot\frac{24\text{ h}}{\text{día}}\cdot\frac{365\text{ día}}{\text{año}}\cdot\frac{1\text{ g SO}_2}{10^3\text{ mg SO}_2} = 7{,}9\cdot10^7\text{ g SO}_2$$

Relacionando SO_2 con $CaCO_3$:

$$7{,}9\cdot10^7\text{ g SO}_2\cdot\frac{1\text{ mol SO}_2}{64{,}1\text{ g SO}_2}\cdot\frac{1\text{ mol CaCO}_3}{1\text{ mol SO}_2}\cdot\frac{100{,}1\text{ g CaCO}_3}{1\text{ mol CaCO}_3}\cdot\frac{1\text{ t CaCO}_3}{10^6\text{ g CaCO}_3} = 1{,}2\cdot10^2\text{ t CaCO}_3$$

Como se dispone de una caliza con una riqueza del 83 % en $CaCO_3$:

$$1{,}2\cdot10^2\text{ t CaCO}_3\cdot\frac{100\text{ t caliza}}{83\text{ t CaCO}_3} = 1{,}4\cdot10^2\text{ caliza}$$

e) Relacionando SO_2 con $CaSO_4$:

$$7{,}9\cdot10^7\text{ g SO}_2\cdot\frac{1\text{ mol SO}_2}{64{,}1\text{ g SO}_2}\cdot\frac{1\text{ mol CaSO}_4}{1\text{ mol SO}_2}\cdot\frac{136{,}2\text{ g CaSO}_4}{1\text{ mol CaSO}_4}\cdot\frac{1\text{ t CaSO}_4}{10^6\text{ g CaSO}_4} = 1{,}7\cdot10^2\text{ t CaSO}_4$$

Como la sustancia contiene un 30 % de humedad:

$$1{,}7\cdot10^2\text{ t CaSO}_4\text{(seco)}\cdot\frac{130\text{ t CaSO}_4\text{ (húmedo)}}{100\text{ t CaSO}_4\text{ (seco)}} = 2{,}2\cdot10^2\text{ t CaSO}_4\text{ (húmedo)}$$

(Problema similar al propuesto en Castilla y León 2005).

4.70. Cierta empresa compra 5.000 kg de zinc con el fin de usarlo para galvanizar una partida de hierro con objeto de evitar su corrosión. Para determinar la riqueza del zinc adquirido se tomaron 50,00 g del mismo y se trataron con ácido clorhídrico de riqueza 37,0 % en peso y densidad 1,110 g cm^{-3}, consumiéndose 126 cm^3 de dicho ácido. Calcule:
a) La molaridad de la disolución de HCl utilizada.
b) El porcentaje de zinc en la muestra.
c) El volumen de hidrógeno obtenido en el ensayo analítico, medido a 25 °C y 740 mmHg.
Nota. La ecuación correspondiente a la reacción entre ácido clorhídrico y zinc es:

$$\text{Zn(s)} + 2\text{ HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

(Preselección Valencia 2007)

a) Tomando como base de cálculo 100 g de disolución de HCl, la molaridad de la misma es:

$$\frac{37{,}0\text{ g HCl}}{100\text{ g HCl 37,0 \%}}\cdot\frac{1\text{ mol HCl}}{36{,}5\text{ g HCl}}\cdot\frac{1{,}11\text{ g HCl 37,0 \%}}{1\text{ cm}^3\text{ HCl 37,0 \%}}\cdot\frac{10^3\text{ cm}^3\text{ HCl 37,0 \%}}{1\text{ L HCl 37,0 \%}} = 11{,}3\text{ mol L}^{-1}$$

b) Relacionando el HCl consumido con la muestra se obtiene la riqueza de la misma:

$$126\text{ cm}^3\text{ HCl 37,0 \%}\cdot\frac{1{,}11\text{ g HCl 37,0 \%}}{1\text{ cm}^3\text{ HCl 37,0 \%}}\cdot\frac{37{,}0\text{ g HCl}}{100\text{ g HCl 37,0 \%}}\cdot\frac{1\text{ mol HCl}}{36{,}5\text{ g HCl}} = 1{,}42\text{ mol HCl}$$

$$\frac{1{,}42\text{ mol HCl}}{50{,}00\text{ g muestra}}\cdot\frac{1\text{ mol Zn}}{2\text{ mol HCl}}\cdot\frac{65{,}4\text{ g Zn}}{1\text{ mol Zn}}\cdot 100 = 92{,}7\ \%\text{ Zn}$$

c) Relacionando el HCl consumido con H_2:

$$126\ \text{cm}^3\ \text{HCl 37,0 \%} \cdot \frac{1{,}11\ \text{g HCl 37,0 \%}}{1\ \text{cm}^3\ \text{HCl 37,0 \%}} \cdot \frac{37{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 37,0 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol HCl}} = 0{,}709\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}709\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{740\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 17{,}8\ \text{L H}_2$$

4.71. Los mineros del siglo pasado iluminaban las galerías quemando acetileno (etino). Esta sustancia se obtenía in situ por reacción del carburo de calcio, CaC_2, con agua según la siguiente reacción:

$$CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$$

Calcule la pureza de una muestra de CaC_2 sabiendo que al tratar 2,056 g de CaC_2 con agua, se obtienen 656 cm^3 de acetileno, medido sobre agua a 22 °C y 748 mmHg.
(Dato. Presión de vapor del agua a 22 °C = 19,8 mmHg).

(Preselección Valencia 2007)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas seco es:

$$n = \frac{(748 - 19{,}8)\text{mmHg} \cdot (656\ \text{cm}^3\ \text{C}_2\text{H}_2)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} = 2{,}60 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}_2\text{H}_2$$

Relacionando el C_2H_2 producido con la muestra se obtiene su riqueza en CaC_2:

$$\frac{2{,}60 \cdot 10^{-2}\ \text{mol C}_2\text{H}_2}{2{,}056\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaC}_2}{1\ \text{mol C}_2\text{H}_2} \cdot \frac{64{,}1\ \text{g CaC}_2}{1\ \text{mol CaC}_2} \cdot 100 = 80{,}9\ \text{\% CaC}_2$$

4.72. Una muestra de 0,4278 g de un elemento metálico X de masa atómica relativa 139, del 93,0 % de riqueza, se disolvió totalmente en ácido clorhídrico concentrado del 32,14 % de riqueza en peso y densidad 1,16 g mL^{-1}. El hidrógeno desprendido se recogió sobre agua, a 17,5 °C y 735 mmHg, ocupando un volumen de 107 mL. (Las impurezas son inertes y no reaccionan con el ácido)
a) Calcule la fórmula empírica del cloruro de X.
b) ¿Qué volumen de disolución de ácido clorhídrico concentrado se consumió?
c) ¿Qué peso de cloruro metálico se formó?
(Dato. Presión de vapor del agua a 17,5 °C = 15,0 mmHg)

(Valencia 2007)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre el metal X y HCl es:

$$2\ \text{X(s)} + 2\ n\ \text{HCl(aq)} \rightarrow 2\ \text{XCl}_n\text{(aq)} + n\ \text{H}_2\text{(g)}$$

Para determinar la fórmula del cloruro, basta con calcular el valor de n, para lo que se necesita calcular previamente el número de moles de X y de H_2.

▪ Moles de X contenidos en la muestra metálica:

$$0{,}4278\ \text{g muestra} \cdot \frac{93{,}0\ \text{g X}}{100\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mol X}}{139\ \text{g X}} = 2{,}86 \cdot 10^{-3}\ \text{mol X}$$

▪ Considerando comportamiento ideal, el número de moles de H_2 seco es:

$$n = \frac{(735 - 15{,}0)\ \text{mmHg} \cdot (107\ \text{mL H}_2)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (17{,}5 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 4{,}26 \cdot 10^{-3}\ \text{mol H}_2$$

Relacionando H_2 con Cl:

$$4{,}26 \cdot 10^{-3}\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{2n\ \text{mol HCl}}{n\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}}{1\ \text{mol HCl}} = 8{,}52 \cdot 10^{-3}\ \text{mol Cl}$$

La relación entre los moles de Cl y los de X proporciona la fórmula empírica del cloruro metálico:

$$\frac{8{,}52 \cdot 10^{-3}\ \text{mol Cl}}{2{,}86 \cdot 10^{-3}\ \text{mol X}} \approx 3\ \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: XCl}_3$$

b) Relacionando H_2 con HCl:

$$4{,}26\cdot10^{-3}\ \text{mol H}_2\cdot\frac{2n\ \text{mol HCl}}{n\ \text{mol H}_2}\cdot\frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}}=0{,}311\ \text{g HCl}$$

Como se dispone de disolución de riqueza 32,14 %:

$$0{,}311\ \text{g HCl}\cdot\frac{100\ \text{g HCl 32,14 \%}}{32{,}14\ \text{g HCl}}\cdot\frac{1\ \text{mL HCl 32,14 \%}}{1{,}16\ \text{g HCl 32,14 \%}}=0{,}834\ \text{mL HCl 32,14 \%}$$

c) Relacionando X con XCl_3:

$$2{,}86\cdot10^{-3}\ \text{mol X}\cdot\frac{1\ \text{mol XCl}_3}{1\ \text{mol X}}\cdot\frac{245{,}5\ \text{g XCl}_3}{1\ \text{mol XCl}_3}=0{,}702\ \text{g XCl}_3$$

4.73. Una muestra de 2,5 g de una mezcla de cloruro de amonio y un cloruro alcalino se divide en dos partes iguales. Una de ellas se trata con nitrato de plata 0,100 M y el cloruro de plata formado se lava, seca y pesa 3,28 g. La otra parte se trata con una disolución de hidróxido de sodio al 30 % (*m*/*V*) y, como consecuencia, se desprenden 236 mL de amoníaco, medidos a 25 °C y 734 mmHg. Calcule:
a) La composición de la mezcla.
b) ¿De qué cloruro alcalino se trata?

(Murcia 2008)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NH_4Cl y NaOH es:

$$NH_4Cl(s) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NH_3(g) + H_2O(l)$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas obtenido es:

$$n=\frac{734\ \text{mmHg}\cdot(236\ \text{mL NH}_3)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}\cdot\frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}}=9{,}40\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 con la mezcla de cloruros:

$$\frac{9{,}40\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3}{1{,}25\ \text{g mezcla}}\cdot\frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_3}\cdot\frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}\cdot100=40{,}2\ \text{\% NH}_4\text{Cl}$$

El resto de la mezcla, (100 – 40,2) % = 50,8 % es cloruro alcalino.

b) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones entre los cloruros componentes de la mezcla y el $AgNO_3$ son:

- NH_4Cl:

$$NH_4Cl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NH_4NO_3(aq)$$

- Cloruro alcalino, XCl:

$$XCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + XNO_3(aq)$$

Relacionando ambos cloruros con el AgCl:

$$9{,}40\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3\cdot\frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_3}\cdot\frac{1\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}=9{,}40\cdot10^{-3}\ \text{mol AgCl}$$

$$1{,}25\ \text{g muestra}\cdot\frac{59{,}8\ \text{g XCl}}{100\ \text{g muestra}}\cdot\frac{1\ \text{mol XCl}}{M\ \text{g XCl}}\cdot\frac{1\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{mol XCl}}=\frac{0{,}751}{M}\ \text{mol AgCl}$$

Se puede escribir la siguiente ecuación que permite determinar la masa molar del cloruro alcalino e identificarlo:

$$\left(9{,}40\cdot10^{-3}+\frac{0{,}751}{M}\right)\ \text{mol AgCl}\cdot\frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}}=3{,}28\ \text{g AgCl}$$

Se obtiene, $M = 55{,}8\ \text{g mol}^{-1}$. El valor de masa molar del cloruro alcalino que más se aproxima a la obtenida es 58,5 g mol^{-1} que corresponde al NaCl.

4.74. Se dispone de 1.200 L de agua ($\rho = 1{,}00\ \text{g mL}^{-1}$) y de 1.000 kg de carburo de aluminio, Al_4C_3, de una pureza del 91,3 %.
a) Determine el reactivo limitante en la reacción de obtención de metano:

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3$$

b) Calcule el volumen de metano que se puede obtener a una temperatura de 16 °C y 736 mmHg, suponiendo una pérdida del 1,80 % del gas producido.
c) Calcule el volumen de aire necesario para la combustión del metano en las condiciones mencionadas. (Dato. Porcentaje de O_2 en el aire = 21,0 % en volumen)

(Córdoba 2008)

a) La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{l} 1.200\ \text{L H}_2\text{O} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mL H}_2\text{O}}{1\ \text{L H}_2\text{O}} \cdot \dfrac{1{,}00\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mL H}_2\text{O}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} = 6{,}67 \cdot 10^4\ \text{mol H}_2\text{O} \\ 1.000\ \text{kg Al}_4\text{C}_3 \cdot \dfrac{10^3\ \text{g Al}_4\text{C}_3}{1\ \text{kg Al}_4\text{C}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Al}_4\text{C}_3}{144{,}0\ \text{g Al}_4\text{C}_3} = 6{,}94 \cdot 10^3\ \text{mol Al}_4\text{C}_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{6{,}67 \cdot 10^4\ \text{mol H}_2\text{O}}{6{,}94 \cdot 10^3\ \text{mol Al}_4\text{C}_3} = 10$$

como la relación molar es menor que 12 quiere decir que queda Al_4C_3 sin reaccionar, por lo que el H_2O es el reactivo limitante que determina la cantidad de CH_4 que se obtiene.

b) Relacionando H_2O con CH_4 y teniendo en cuenta que se pierde el 1,80 % del CH_4:

$$6{,}67 \cdot 10^4\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{3\ \text{mol CH}_4}{12\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{(100 - 1{,}80)\ \text{mol CH}_4\ \text{(real)}}{100\ \text{mol CH}_4\ \text{(teórico)}} = 1{,}64 \cdot 10^4\ \text{mol CH}_4$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}64 \cdot 10^4\ \text{mol CH}_4) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (16 + 273{,}15)\ \text{K}}{736\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 4{,}00 \cdot 10^5\ \text{L CH}_4$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del CH_4 es:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Relacionando CH_4 con O_2:

$$1{,}64 \cdot 10^4\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{2\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol CH}_4} = 3{,}28 \cdot 10^4\ \text{mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(3{,}28 \cdot 10^4\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (16 + 273{,}15)\ \text{K}}{736\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 8{,}00 \cdot 10^5\ \text{L O}_2$$

Relacionando O_2 con aire:

$$8{,}00 \cdot 10^5\ \text{L O}_2 \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21{,}0\ \text{L O}_2} = 3{,}81 \cdot 10^6\ \text{L aire}$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

4.75. Se usa el término de roca caliza para nombrar a aquélla formada principalmente por carbonato de calcio. Normalmente son rocas de origen sedimentario formadas a partir de los depósitos de esqueletos carbonatados en los fondos de los océanos. Cuando tienen alta proporción de carbonato de magnesio se denominan dolomitas. La roca se disuelve lentamente en las aguas aciduladas por lo que el agua de lluvia, océanos y ríos (ligeramente ácidas) provoca la disolución de la caliza, creando un tipo de meteorización característica denominada kárstica o cárstica. En Asturias, en especial en la zona oriental, se pueden encontrar bellos ejemplos de estas formaciones cársticas. Las calizas tienen innumerables aplicaciones industriales siendo quizás la más importante la obtención de cemento.
Al laboratorio de la cementera de Aboño (Gijón) ha llegado una muestra de mineral calizo para determinar su riqueza en carbonato de calcio. Una muestra de 0,490 g se disuelve en 50,0 mL de HCl 0,150 M. Esto supone un exceso de ácido y este consume en una valoración 4,85 mL de NaOH 0,125 M.
a) ¿Cuál es el porcentaje de carbonato de calcio que contiene la muestra?
b) ¿Qué volumen de dióxido de carbono se desprende, en condiciones estándar, al disolver los 0,490 g de muestra?
c) Describa el procedimiento experimental para valorar el exceso de HCl con NaOH. Señale razonadamente cuál será el indicador más adecuado como indicador del punto final de esta volumetría.

Indicador	Intervalo de viraje
Rojo de metilo	4,4-6,2
Azul de bromotimol	6,0-7,6
Fenolftaleína	8,2-9,8

(Asturias 2008)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a la reacción del HCl con NaOH y $CaCO_3$ son, respectivamente:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$2\ HCl(aq) + CaCO_3(s) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

▪ La cantidad total de HCl que reacciona con ambas bases es:

$$50{,}0\ \text{mL HCl } 0{,}150\ \text{M} \cdot \frac{0{,}150\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl } 0{,}150\ \text{M}} = 7{,}50\ \text{mmol HCl}$$

▪ La cantidad de HCl en exceso que reacciona con NaOH es:

$$4{,}85\ \text{mL NaOH } 0{,}125\ \text{M} \cdot \frac{0{,}125\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH } 0{,}125\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 6{,}06\ \text{mmol HCl}$$

▪ La cantidad de HCl que reacciona con $CaCO_3$ es:

$$7{,}50\ \text{mmol HCl (total)} - 6{,}06\ \text{mmol HCl (exceso)} = 6{,}89\ \text{mmol HCl (reaccionado)}$$

Relacionando HCl con $CaCO_3$:

$$6{,}89\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol CaCO}_3}{2\ \text{mmol HCl}} \cdot \frac{100{,}1\ \text{mg CaCO}_3}{1\ \text{mmol CaCO}_3} = 345\ \text{mg CaCO}_3$$

Relacionando $CaCO_3$ con caliza se obtiene la riqueza:

$$\frac{345\ \text{mg CaCO}_3}{0{,}490\ \text{g caliza}} \cdot \frac{1\ \text{g caliza}}{10^3\ \text{g caliza}} \cdot 100 = 70{,}3\ \%\ \text{CaCO}_3$$

b) Relacionando $CaCO_3$ con CO_2:

$$345\ \text{mg CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{mg CaCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{1\ \text{mmol CaCO}_3} = 3{,}45\ \text{mmol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(3{,}45\ \text{mmol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{10^3\ \text{mmol}} = 0{,}0843\ \text{L CO}_2$$

c) Se coloca el NaOH(aq) en una bureta y se va añadiendo al matraz Erlenmeyer que contiene la disolución de HCl hasta que cambie de color el indicador ácido-base seleccionado.

La sustancia presente al final de la valoración es el cloruro de sodio, NaCl, que en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$

- El ion Na^+, es el conjugado de la base fuerte NaOH por lo que no se hidroliza.
- El ion Cl^- es el conjugado del ácido fuerte HCl por lo que no se hidroliza.

La disolución resultante es neutra (pH = 7) ya que los únicos iones H_3O^+ y OH^- presentes en la misma los suministra el H_2O.

El indicador azul de bromotimol (6,0 – 7,6) es el que tiene una zona de viraje que incluye el pH del punto de equivalencia de la volumetría por lo que será el más apropiado para esta valoración.

4.76. A partir del sulfuro de calcio se obtiene sulfuro de hidrógeno según la reacción:

$$CaS + H_2O + CO_2 \rightarrow H_2S + CaCO_3$$

El sulfuro de hidrógeno obtenido se oxida para obtener azufre según la reacción:

$$H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + S$$

a) ¿Qué cantidad de azufre puede obtenerse a partir de 500 kg de una muestra que contiene un 80,0 % de CaS?

b) ¿Qué volumen de aire, medido en c. n., es necesario utilizar para oxidar el sulfuro de hidrógeno procedente de la primera reacción? (Composición del aire: 20,0 % de oxígeno).

(Cádiz 2008)

a) Relacionando la muestra con CaS y con S:

$$500 \text{ kg muestra} \cdot \frac{10^3 \text{ g muestra}}{1 \text{ kg muestra}} \cdot \frac{80{,}0 \text{ g CaS}}{100 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaS}}{72{,}2 \text{ g CaS}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol CaS}} \cdot \frac{32{,}1 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} = 1{,}78 \cdot 10^5 \text{ g S}$$

b) Relacionando la muestra con H_2S:

$$500 \text{ kg muestra} \cdot \frac{10^3 \text{ g muestra}}{1 \text{ kg muestra}} \cdot \frac{80{,}0 \text{ g CaS}}{100 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaS}}{72{,}2 \text{ g CaS}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2S}{1 \text{ mol CaS}} = 5{,}56 \cdot 10^3 \text{ mol } H_2S$$

Relacionando H_2S con O_2 y aire:

$$5{,}56 \cdot 10^3 \text{ mol } H_2S \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } H_2S} = 5{,}56 \cdot 10^3 \text{ mol } O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(5{,}56 \cdot 10^3 \text{ mol } O_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{20{,}0 \text{ L } O_2} = 6{,}23 \cdot 10^5 \text{ L aire}$$

4.77. En un recipiente cerrado y vacío de 20 L se introducen 0,30 g de etano; 2,9 g de butano y 16 g de oxígeno. Se produce la combustión a 225 °C. Calcule:

a) El volumen de aire, en c. n., que sería necesario para tener los 16 g de oxígeno.

b) La presión total y las presiones parciales en la mezcla gaseosa final.

(Dato. Composición volumétrica del aire: 20 % O_2, 80 % N_2)

(Cádiz 2008)

a) Teniendo en cuenta que acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla de gases proporciona la composición molar, relacionando O_2 con aire:

$$16 \text{ g } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{32{,}0 \text{ g } O_2} \cdot \frac{100 \text{ mol aire}}{20 \text{ mol } O_2} = 2{,}5 \text{ mol aire}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(2{,}5\ \text{mol aire}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 56\ \text{L aire}$$

b) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las combustiones de los dos hidrocarburos son, respectivamente:

$$2\ C_2H_6(g) + 7\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

$$2\ C_4H_{10}(g) + 13\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g)$$

Relacionando los hidrocarburos con O_2 se obtiene la masa de este que reacciona:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}30\ \text{g}\ C_2H_6 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} \cdot \dfrac{7\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_2H_6} \cdot \dfrac{32\ \text{g}\ O_2}{1\ \text{mol}\ O_2} = 1{,}1\ \text{g}\ O_2 \\ 2{,}9\ \text{g}\ C_4H_{10} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \dfrac{13\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_4H_{10}} \cdot \dfrac{32\ \text{g}\ O_2}{1\ \text{mol}\ O_2} = 10\ \text{g}\ O_2 \end{array}\right\} \rightarrow m_{\text{reaccionado}} = 11\ \text{g}\ O_2$$

La cantidad de O_2 que queda sin reaccionar es:

$$16\ \text{g}\ O_2\ (\text{inicial}) - 11\ \text{g}\ O_2\ (\text{reaccionado}) = 5{,}0\ \text{g}\ O_2\ (\text{exceso})$$

$$5{,}0\ \text{g}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{32\ \text{g}\ O_2} = 0{,}16\ \text{mol}\ O_2\ (\text{exceso})$$

Relacionando los hidrocarburos con los productos se obtienen los moles de CO_2 y H_2O formados:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}30\ \text{g}\ C_2H_6 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} \cdot \dfrac{2\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_6} = 0{,}020\ \text{mol}\ CO_2 \\ 2{,}9\ \text{g}\ C_4H_{10} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \dfrac{4\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = 0{,}20\ \text{mol}\ CO_2 \end{array}\right\} \rightarrow n_t = 0{,}22\ \text{mol}\ CO_2$$

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}30\ \text{g}\ C_2H_6 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} \cdot \dfrac{3\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_2H_6} = 0{,}030\ \text{mol}\ H_2O \\ 2{,}9\ \text{g}\ C_4H_{10} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \dfrac{5\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = 0{,}25\ \text{mol}\ H_2O \end{array}\right\} \rightarrow n_t = 0{,}28\ \text{mol}\ H_2O$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales de los gases que forman la mezcla final son:

$$p_{O_2} = \frac{0{,}16\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (225 + 273{,}15)\ \text{K}}{20\ \text{L}} = 0{,}33\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{0{,}22\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (225 + 273{,}15)\ \text{K}}{20\ \text{L}} = 0{,}45\ \text{atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{0{,}28\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (225 + 273{,}15)\ \text{K}}{20\ \text{L}} = 0{,}58\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0{,}33 + 0{,}45 + 0{,}58)\ \text{atm} = 1{,}4\ \text{atm}$$

4.78. El peróxido de hidrógeno puro es un líquido viscoso casi incoloro y extremadamente corrosivo. Normalmente se utiliza en disoluciones acuosas diluidas que hay que manejar con guantes y protección para los ojos.
El peróxido de hidrógeno puede actuar tanto como oxidante como reductor, aunque es más común su comportamiento como oxidante. No obstante, frente a oxidantes más fuertes que él actúa como reductor.
El peróxido de hidrógeno tiene una aplicación importante en la restauración de pinturas antiguas. Uno de los pigmentos blancos favoritos era un carbonato básico mixto de plomo, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Trazas de sulfuro de hidrógeno del ambiente hacen que este compuesto blanco se convierta en sulfuro de plomo(II) negro, con lo que la pintura oscurece. La aplicación de peróxido de hidrógeno oxida este sulfuro a sulfato de plomo(II) blanco, con lo que se restaura el color correcto de la pintura.
En medio ácido, el anión dicromato oxida el peróxido de hidrógeno a oxígeno gaseoso reduciéndose a Cr(III) y se convierte en oxígeno molecular. La ecuación química ajustada correspondiente al proceso es:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8\,H^+(aq) + 3\,H_2O_2(l) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,O_2(g) + 7\,H_2O(l)$$

Se tratan 100 mL de una disolución 2,0 M de dicromato de potasio con un exceso de peróxido de hidrógeno en medio ácido. El oxígeno resultante de esta reacción se recoge en un recipiente de 2,0 L a 20 °C que contiene, inicialmente, una mezcla de hidrógeno y nitrógeno a 2,0 atm de presión y una composición en volumen del 60 % de hidrógeno y el 40 % de nitrógeno. En la mezcla gaseosa final se hace saltar una chispa eléctrica que provoca la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno, elevándose la temperatura de la mezcla a 120 °C.
Calcule:
a) La cantidad de agua que se ha formado.
b) La presión parcial de cada componente y la presión total de la mezcla gaseosa a 120 °C, si después de haber hecho saltar la chispa eléctrica todas las sustancias se encuentran en fase gaseosa.

(Asturias 2008)

a) Relacionando $K_2Cr_2O_7$ con H_2O:

$$100\text{ mL } K_2Cr_2O_7\ 2{,}0\text{ M} \cdot \frac{2{,}0\text{ mmol } K_2Cr_2O_7}{1\text{ mL } K_2Cr_2O_7\ 2{,}0\text{ M}} \cdot \frac{7\text{ mmol } H_2O}{1\text{ mmol } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{18{,}0\text{ mg } H_2O}{1\text{ mmol } H_2O} = 25\text{ mg } H_2O$$

b) La cantidad de O_2 producido a partir del H_2O_2 que reacciona es:

$$100\text{ mL } K_2Cr_2O_7\ 2{,}0\text{ M} \cdot \frac{2{,}0\text{ mmol } K_2Cr_2O_7}{1\text{ mL } K_2Cr_2O_7\ 2{,}0\text{ M}} \cdot \frac{3\text{ mmol } O_2}{1\text{ mmol } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{1\text{ mol } O_2}{10^3\text{ mmol } O_2} = 0{,}60\text{ mol } O_2$$

A partir de la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) se pueden calcular las presiones parciales de la mezcla de N_2 y H_2 que contiene el recipiente en el que se inyecta el O_2 formado. También, de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de la mezcla de gases proporciona la composición molar, así:

$$40\text{ \% vol } N_2 \rightarrow y_{N_2} = 0{,}40 \qquad 60\text{ \% vol } H_2 \rightarrow y_{H_2} = 0{,}60$$

Las presiones parciales respectivas son:

$$p_{N_2} = p\,y_{N_2} = 2{,}0\text{ atm} \cdot 0{,}40 = 0{,}80\text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p\,y_{H_2} = 2{,}0\text{ atm} \cdot 0{,}60 = 1{,}2\text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial se obtiene el número de moles de cada gas:

$$n = \frac{0{,}80\text{ atm} \cdot 2{,}0\text{ L}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\text{ K}} = 0{,}067\text{ mol } N_2$$

$$n = \frac{1{,}2\text{ atm} \cdot 2{,}0\text{ L}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\text{ K}} = 0{,}10\text{ mol } H_2$$

Al saltar una chispa en la mezcla de N_2, H_2 y O_2 se produce la combustión del H_2 de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$$

La relación molar entre H_2 y O_2 es:

$$\frac{0{,}10\ \text{mol H}_2}{0{,}60\ \text{mol O}_2} = 0{,}17$$

Como la relación molar es menor que 2 quiere decir sobra O_2 que queda sin reaccionar, por lo que H_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de H_2O que se forma.

La cantidad de O_2 consumido es:

$$0{,}10\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol H}_2} = 0{,}050\ \text{mol O}_2$$

La cantidad de O_2 sobrante es:

$$0{,}60\ \text{mol O}_2\ (\text{inicial}) - 0{,}050\ \text{mol O}_2\ (\text{consumido}) = 0{,}55\ \text{mol O}_2\ (\text{exceso})$$

Relacionando H_2 con H_2O se obtiene la cantidad de esta que se forma:

$$0{,}10\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2\text{O}}{2\ \text{mol H}_2} = 0{,}10\ \text{mol H}_2\text{O}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial ejercida por cada gas a 120 °C es:

$$p_{N_2} = \frac{(0{,}067\ \text{mol N}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 1{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{(0{,}55\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 8{,}9\ \text{atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{(0{,}10\ \text{mol H}_2\text{O}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 1{,}6\ \text{atm}$$

4.79. Se dispone de una aleación ligera formada por magnesio y zinc. Si se toma una muestra de ella de 1,00 g y se quema totalmente en atmósfera de oxígeno obtiéndose 1,41 g de la mezcla de óxidos. Determine cuál es la composición porcentual de la aleación original.

(Castilla y León 2008)

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de formación de los óxidos metálicos son:

$$2\ \text{Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\ \text{MgO(s)}$$

$$2\ \text{Zn(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\ \text{ZnO(s)}$$

Llamando x e y, respectivamente, a los gramos de Mg y Zn en la aleación y relacionando estas cantidades con los óxidos formados:

$$x\ \text{g Mg} \cdot \frac{1\ \text{mol Mg}}{24{,}3\ \text{g Mg}} \cdot \frac{2\ \text{mol MgO}}{2\ \text{mol Mg}} \cdot \frac{40{,}3\ \text{g MgO}}{1\ \text{mol MgO}} = 1{,}66\ x\ \text{g MgO}$$

$$y\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{2\ \text{mol ZnO}}{2\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{81{,}4\ \text{g ZnO}}{1\ \text{mol ZnO}} = 1{,}24\ y\ \text{g ZnO}$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left.\begin{aligned} x\ \text{g Mg} + y\ \text{g Zn} &= 1{,}00\ \text{g aleación} \\ 1{,}66\ x\ \text{g MgO} + 1{,}24\ y\ \text{g ZnO} &= 1{,}41\ \text{g óxidos} \end{aligned}\right\}$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$x = 0{,}405$ g Mg $\qquad\qquad$ $y = 0{,}595$ g Zn

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}405\ \text{g Mg}}{1{,}00\ \text{g aleación}} \cdot 100 = 40{,}5\ \%\ \text{Mg} \qquad \frac{0{,}595\ \text{g Zn}}{1{,}00\ \text{g aleación}} \cdot 100 = 59{,}5\ \%\ \text{Zn}$$

4.80. Una industria química utiliza cada día 10,0 t de sulfato de amonio que prepara según la siguiente reacción:

$$2\ NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$

a) Si la reacción transcurre con un 80,0 % de rendimiento, ¿qué volumen de disolución 2,00 M de ácido sulfúrico será necesario utilizar diariamente?

b) En la reacción se utiliza amoníaco gaseoso que está contenido en un depósito de 10,0 m^3 de capacidad y a una temperatura de 25 °C, ¿cuál será la presión del gas dentro del recipiente si se cargan en su interior 100 kg de NH_3?

c) ¿A qué temperatura se tendría que abrir la válvula de seguridad del depósito, si este soporta una presión máxima interior de 20 atm?

d) Cuando se cargó el amoníaco en el depósito, fue necesario hacer un barrido de las tuberías introduciendo en este 0,500 kg de N_2 (gas inerte). Calcule la presión parcial del nitrógeno en el depósito y la presión total.

(Castilla y León 2008)

a) Como el rendimiento del proceso es del 80,0 %, previamente hay que calcular la cantidad de sustancia que se quiere obtener:

$$x\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4\ \text{(teórico)} \cdot \frac{80{,}0\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4\ \text{(real)}}{100\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4\ \text{(teórico)}} = 10{,}0\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4\ \text{(real)} \rightarrow x = 12{,}5\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4$$

$$12{,}5\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4 \cdot \frac{10^6\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4}{1\ \text{t}\ (NH_4)_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4}{132{,}0\ \text{g}\ (NH_4)_2SO_4} = 9{,}47 \cdot 10^5\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4$$

Relacionando $(NH_4)_2SO_4$ con H_2SO_4:

$$9{,}47 \cdot 10^5\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2SO_4} = 9{,}47 \cdot 10^5\ \text{mol}\ H_2SO_4$$

Como se utiliza disolución 2,00 M de H_2SO_4:

$$9{,}47 \cdot 10^5\ \text{mol}\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ \text{L}\ H_2SO_4\ 2{,}00\ \text{M}}{2{,}00\ \text{mol}\ H_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ H_2SO_4\ 2{,}00\ \text{M}}{10^3\ \text{L}\ H_2SO_4\ 2{,}00\ \text{M}} = 474\ \text{m}^3\ H_2SO_4\ 2{,}00\ \text{M}$$

b) El número de moles de NH_3 introducidos en el depósito es:

$$100\ \text{kg}\ NH_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ NH_3}{1\ \text{kg}\ NH_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{17{,}0\ \text{g}\ NH_3} = 5{,}88 \cdot 10^3\ \text{mol}\ NH_3$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce el NH_3 en el interior del recipiente es:

$$p = \frac{(5{,}88 \cdot 10^3\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{10{,}0\ \text{m}^3} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}} = 14{,}4\ \text{atm}$$

c) Como se trata de un recipiente de paredes rígidas el volumen es constante, por lo que de acuerdo con la ley de Gay-Lussac de las transformaciones isócoras (1803) la temperatura del gas es:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \rightarrow \frac{14{,}4\ \text{atm}}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} = \frac{20{,}0\ \text{atm}}{T_2} \rightarrow T_2 = 414\ \text{K}$$

d) El número de moles de N_2 introducidos para limpiar el depósito es:

$$0{,}500\ \text{kg}\ N_2 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ N_2}{1\ \text{kg}\ N_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2}{28{,}0\ \text{g}\ N_2} = 17{,}9\ \text{mol}\ N_2$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce el N_2 en el interior del recipiente es:

$$p_{N_2} = \frac{(17{,}9\ \text{mol}\ N_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{10\ \text{m}^3} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}} = 0{,}0438\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = p_{N_2} + p_{NH_3} = (0{,}0438 + 14{,}4)\ \text{atm} = 14{,}44\ \text{atm}$$

4.81. El cemento aluminoso contiene en su composición, entre otros, un 40,0 % de óxido de calcio y un 40,0 % de óxido de aluminio. En una fábrica determinada se desea obtener diariamente una producción de 1.200 t de este cemento, empleándose como materia prima caliza (mineral que contiene carbonato de calcio), que al calcinarse se descompone en dióxido de carbono y óxido de calcio, y bauxita (mineral que contiene óxido de aluminio). Si el rendimiento global del proceso es del 91,0 %, calcule:
a) La masa diaria de caliza necesaria, expresada en toneladas, si su riqueza es del 83,0 % en carbonato de calcio.
b) La masa diaria de bauxita necesaria, expresada en toneladas, si su riqueza es del 57,0 % en óxido de aluminio.
c) La emisión anual de dióxido de carbono a la atmósfera, a 20 °C y 1 atm, expresada en m^3, provocada por el proceso de calcinación de la caliza.
d) La solubilidad del dióxido de carbono en agua es 2,0 g L^{-1} a 20°C, si esta disolución se trata con disolución acuosa de hidróxido de sodio se forma una disolución acuosa de carbonato de sodio. Calcule la concentración de la citada disolución expresada como porcentaje en masa y molaridad. (Considere que la densidad de la disolución es 1,0 g mL^{-1}).

(Castilla y León 2008)

Como el rendimiento del proceso es del 91,0 % se calcula previamente la cantidad de cemento que se desea producir:

$$x\ \text{t cemento (teórico)} \cdot \frac{91{,}0\ \text{t cemento (real)}}{100\ \text{t cemento (teórico)}} = 1.200\ \text{t cemento (real)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}32\cdot 10^3\ \text{t cemento}$$

Las cantidades de CaO y Al_2O_3 contenidas en el cemento son iguales:

$$1{,}32\cdot 10^3\ \text{t cemento} \cdot \frac{40{,}0\ \text{t CaO}}{100\ \text{t cemento}} = 528\ \text{t CaO}$$

$$1{,}32\cdot 10^3\ \text{t cemento} \cdot \frac{40\ \text{t } Al_2O_3}{100\ \text{t cemento}} = 528\ \text{t } Al_2O_3$$

a) La ecuación química correspondiente a la obtención de CaO a partir de $CaCO_3$ es:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Relacionando CaO con $CaCO_3$:

$$528\ \text{t CaO} \cdot \frac{10^6\ \text{g CaO}}{1\ \text{t CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CaCO_3}{1\ \text{mol CaO}} = 9{,}41\cdot 10^6\ \text{mol } CaCO_3$$

$$9{,}41\cdot 10^6\ \text{mol } CaCO_3 \cdot \frac{100{,}1\ \text{g } CaCO_3}{1\ \text{mol } CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{t } CaCO_3}{10^6\ \text{g } CaCO_3} = 941\ \text{t } CaCO_3$$

Como la caliza tiene una riqueza del 83,0 % en $CaCO_3$:

$$941\ \text{t } CaCO_3 \cdot \frac{100\ \text{t caliza}}{83{,}0\ \text{t } CaCO_3} = 1{,}13\cdot 10^3\ \text{t caliza}$$

b) Relacionando Al_2O_3 con bauxita de riqueza 57,0 %:

$$528\ \text{t } Al_2O_3 \cdot \frac{100\ \text{t bauxita}}{57{,}0\ \text{t } Al_2O_3} = 926\ \text{t bauxita}$$

c) Relacionando la cantidad diaria de cemento con CO_2:

$$1{,}32\cdot 10^3\ \text{t cemento} \cdot \frac{40{,}0\ \text{t CaO}}{100\ \text{t cemento}} \cdot \frac{10^6\ \text{g CaO}}{1\ \text{t CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{1\ \text{mol CaO}} = 9{,}41\cdot 10^6\ \text{mol } CO_2$$

La cantidad de CO_2 emitida en un año es:

$$1\ \text{año} \cdot \frac{9{,}41 \cdot 10^6\ \text{mol CO}_2}{\text{día}} \cdot \frac{365\ \text{día}}{\text{año}} = 3{,}44 \cdot 10^9\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO_2 es:

$$V = \frac{\left(3{,}44 \cdot 10^9\ \text{mol}\right) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}} = 8{,}26 \cdot 10^7\ \text{m}^3\ \text{CO}_2$$

d) La ecuación química correspondiente a la absorción de CO_2 con NaOH es:

$$CO_2(g) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Si se parte de una disolución con una concentración de CO_2 de 2,0 g L^{-1} la molaridad respecto al Na_2CO_3 formado es:

$$\frac{2{,}0\ \text{g CO}_2}{\text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} = 0{,}045\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración de la disolución anterior expresada como % en masa es:

$$\frac{0{,}45\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L disolución}} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{\text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mL disolución}}{1{,}0\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 0{,}48\ \%\ \text{Na}_2\text{CO}_3$$

4.82. Se dispone de 25 L de hidrógeno medidos a 700 mmHg y 30 °C, y de 14 L de nitrógeno medidos a 730 mmHg y 20 °C. Se hacen reaccionar ambos gases en las condiciones adecuadas.
a) Ajuste la reacción de síntesis y calcule la masa, en gramos, de amoníaco producido.
b) Si se supone que la reacción transcurre con un rendimiento del 100 %, calcule la cantidad en gramos de los reactivo/s que no han reaccionado.

(Castilla y León 2008)

a-b) La ecuación química ajustada correspondiente a la síntesis de NH_3 es:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$$

Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. Considerando comportamiento ideal, la cantidad inicial de cada reactivo es:

$$n_{H_2} = \frac{700\ \text{mmHg} \cdot 25\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}93\ \text{mol H}_2$$

$$n_{N_2} = \frac{730\ \text{mmHg} \cdot 14\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}56\ \text{mol N}_2$$

La relación molar es:

$$\frac{0{,}93\ \text{mol H}_2}{0{,}56\ \text{mol N}_2} = 1{,}7$$

Como esta relación es menor que 3 que quiere decir que sobra N_2, por lo que el H_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de NH_3 que se forma.

Relacionando H_2 con NH_3:

$$0{,}93\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NH}_3}{3\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 11\ \text{g NH}_3$$

Relacionando H_2 con N_2 se obtiene la cantidad en exceso de este reactivo:

$$0{,}93\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol N}_2}{3\ \text{mol H}_2} = 0{,}31\ \text{mol N}_2$$

$$0{,}56\ \text{mol N}_2\ (\text{inicial}) - 0{,}31\ \text{mol N}_2\ (\text{reaccionado}) = 0{,}25\ \text{mol N}_2\ (\text{exceso})$$

$$0{,}25\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{28{,}0\ \text{g N}_2}{1\ \text{mol N}_2} = 7{,}0\ \text{g N}_2$$

4.83. Un método para ajustar la concentración de una disolución de HCl es añadirle una pequeña cantidad de Mg:

$$\text{Mg} + 2\ \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$$

¿Cuántos mg de Mg hay que añadir sobre 250 mL de HCl 1,023 M para que disolución resultante sea exactamente 1,000 M?

(Valencia 2008)

La cantidad de HCl en exceso que contiene la disolución de HCl es:

$$250\ \text{mL disolución} \cdot \frac{(1{,}023 - 1{,}000)\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL disolución}} = 5{,}75\ \text{mmol HCl}$$

Relacionando HCl con Mg:

$$5{,}75\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol Mg}}{2\ \text{mmol HCl}} \cdot \frac{24{,}3\ \text{mg Mg}}{1\ \text{mmol Mg}} = 69{,}9\ \text{mg Mg}$$

4.84. El cuerpo humano contiene aproximadamente 4,0 g de hierro y el 70 % del mismo está localizado en la hemoglobina, proteína presente en los glóbulos rojos.
Las necesidades de hierro varían según la edad y el sexo, pero se puede tomar como media 15 mg de hierro por día. Por término medio, solo se absorbe el 10 % del hierro contenido en los alimentos. La alimentación normal no cubre las necesidades de hierro en todos los casos, lo que obliga a administrar ciertas medicinas como Ferro-gradumet.
Una técnica clásica para determinar el hierro presente en una disolución es la permanganimetría, que utiliza el poder oxidante del permanganato de potasio, $KMnO_4$:

$$\text{MnO}_4^- + 8\ \text{H}^+ + 5\ \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\ \text{Fe}^{3+} + 4\ \text{H}_2\text{O}$$

La concentración de una disolución de permanganato se determina por valoración frente a una sustancia patrón como el oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$:

$$2\ \text{MnO}_4^- + 16\ \text{H}^+ + 5\ \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 10\ \text{CO}_2 + 8\ \text{H}_2\text{O}$$

a) Teniendo en cuenta que el volumen de sangre de un adulto es de 4,5 L y que contiene $4{,}7 \cdot 10^6$ glóbulos rojos por mL, calcule el número de átomos de hierro presentes en cada glóbulo rojo.
b) Para valorar una disolución de permanganato de potasio se pesaron tres muestras de oxalato de sodio de 0,1573; 0,1324 y 0,1285 g y se disolvieron en un Erlenmeyer, en presencia de un exceso de ácido sulfúrico. Los volúmenes de disolución de permanganato de potasio consumidos en cada muestra fueron 42,4; 35,5 y 34,2 mL respectivamente. Calcule la molaridad de la disolución de permanganato de potasio.
c) Una gragea de Ferro-gradumet se disolvió en presencia de ácido sulfúrico en exceso y para valorar el contenido en hierro se consumieron 32,1 mL de la disolución anterior de permanganato. Calcule la masa de $FeSO_4 \cdot 1{,}5H_2O$ contenido en una gragea.
d) Las almejas y mejillones (sustancias muy ricas en hierro) contienen 25 mg de hierro por cada 100 g de producto, mientras que las lentejas solo contienen 7 mg. ¿Qué cantidad de almejas o de lentejas habría que consumir diariamente para cubrir las necesidades de un adulto, según toda la información aportada anteriormente?

(Valencia 2008) (País Vasco 2010)

a) La masa de hierro contenida en la hemoglobina es

$$4{,}0\ \text{g Fe (total)} \cdot \frac{70\ \text{g Fe (hemoglobina)}}{100\ \text{g Fe (total)}} = 2{,}8\ \text{g Fe (hemoglobina)}$$

El número de glóbulos rojos en la sangre es:

$$4{,}5\ \text{L sangre} \cdot \frac{10^3\ \text{mL sangre}}{1\ \text{L sangre}} \cdot \frac{4{,}7 \cdot 10^6\ \text{glóbulos}}{1\ \text{mL sangre}} = 2{,}1 \cdot 10^{10}\ \text{glóbulos}$$

Relacionando la cantidad de Fe con los glóbulos rojos:

$$\frac{2{,}8\text{ g Fe}}{2{,}1\cdot10^{10}\text{ glóbulos}}\cdot\frac{1\text{ mol Fe}}{55{,}8\text{ g Fe}}\cdot\frac{6{,}022\cdot10^{23}\text{ átomos Fe}}{1\text{ mol Fe}}=1{,}4\cdot10^{12}\ \frac{\text{átomos Fe}}{\text{glóbulo}}$$

b) Relacionando $Na_2C_2O_4$ con disolución de $KMnO_4$ en cada una de las valoraciones:

$$\frac{0{,}1573\text{ g }Na_2C_2O_4}{42{,}4\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol }Na_2C_2O_4}{134{,}0\text{ g }Na_2C_2O_4}\cdot\frac{2\text{ mol }KMnO_4}{5\text{ mol }Na_2C_2O_4}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}=0{,}0111\text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{0{,}1324\text{ g }Na_2C_2O_4}{35{,}5\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol }Na_2C_2O_4}{134{,}0\text{ g }Na_2C_2O_4}\cdot\frac{2\text{ mol }KMnO_4}{5\text{ mol }Na_2C_2O_4}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}=0{,}0111\text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{0{,}1285\text{ g }Na_2C_2O_4}{34{,}2\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol }Na_2C_2O_4}{134{,}0\text{ g }Na_2C_2O_4}\cdot\frac{2\text{ mol }KMnO_4}{5\text{ mol }Na_2C_2O_4}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}=0{,}0112\text{ mol L}^{-1}$$

Como las tres valoraciones son concordantes, el valor medio de la concentración de la disolución de permanganato de potasio es:

$$\frac{(0{,}0111+\ 0{,}0111+\ 0{,}0112)\text{ mol L}^{-1}}{3}=0{,}0111\text{ mol L}^{-1}$$

c) A partir de la disolución de $KMnO_4$ se obtiene la cantidad de Fe^{2+} de una gragea:

$$32{,}1\text{ mL disolución}\cdot\frac{0{,}0111\text{ mmol }KMnO_4}{1\text{ mL disolución}}\cdot\frac{5\text{ mmol }Fe^{2+}}{1\text{ mmol }KMnO_4}=1{,}78\text{ mmol }Fe^{2+}$$

La masa de $FeSO_4\cdot1{,}5H_2O$ contenida en una gragea de Ferro-gradumet es:

$$1{,}78\text{ mmol }Fe^{2+}\cdot\frac{1\text{ mmol }FeSO_4\cdot1{,}5H_2O}{1\text{ mmol }Fe^{2+}}\cdot\frac{178{,}8\text{ mg }FeSO_4\cdot1{,}5H_2O}{1\text{ mmol }FeSO_4\cdot1{,}5H_2O}=318\text{ mg }FeSO_4\cdot1{,}5H_2O$$

d) Considerando que por término medio un adulto necesita 15 mg Fe/día, las masas de alimentos ricos en hierro necesarias diariamente son:

- Almejas $\rightarrow\ \dfrac{15\text{ mg Fe}}{\text{día}}\cdot\dfrac{100\text{ g almejas}}{25\text{ mg Fe}}=60\ \dfrac{\text{g almejas}}{\text{día}}$
- Lentejas $\rightarrow\ \dfrac{15\text{ mg Fe}}{\text{día}}\cdot\dfrac{100\text{ g lentejas}}{7\text{ mg Fe}}=214\ \dfrac{\text{g lentejas}}{\text{día}}$

(En País Vasco 2010 se pregunta el apartado b y en el c se cambia por 20 tabletas de peso 22,131 g y una muestra de 5,996 g de estas consume 28,2 mL de permanganato).

4.85. El fósforo blanco, P_4, se puede obtener tratando el mineral fosforita (fosfato de calcio impuro) con carbón y arena (sílice). El proceso se realiza en un horno eléctrico según la siguiente ecuación química:

$$2\ Ca_3(PO_4)_2(s)+10\ C(s)+6\ SiO_2(s)\rightarrow 6\ CaSiO_3(s)+10\ CO(g)+P_4(s)$$

Se hacen reaccionar 20,0 kg de fosforita (70,0 % en peso de fosfato de calcio) con las cantidades necesarias de los demás reactivos. Sabiendo que el rendimiento del proceso es del 80,0 %, calcule:

a) La cantidad, en kg, de fósforo blanco obtenido.

b) El volumen, en L, de monóxido de carbono generado, medido a 35 °C y 780 mmHg.

c) La cantidad de carbón, en kg, necesaria si su riqueza es del 60,0 %.

(Preselección Valencia 2008)

a) La cantidad de $Ca_3(PO_4)_2$ contenido en la muestra de fosforita es:

$$20{,}0\text{ kg fosforita}\cdot\frac{10^3\text{ g fosforita}}{1\text{ kg fosforita}}\cdot\frac{70{,}0\text{ g }Ca_3(PO_4)_2}{100\text{ g fosforita}}\cdot\frac{1\text{ mol }Ca_3(PO_4)_2}{310{,}3\text{ g }Ca_3(PO_4)_2}=45{,}1\text{ mol }Ca_3(PO_4)_2$$

Relacionando $Ca_3(PO_4)_2$ con P_4 teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 80,0 %:

$$45{,}1\text{ mol }Ca_3(PO_4)_2\cdot\frac{1\text{ mol }P_4}{2\text{ mol }Ca_3(PO_4)_2}\cdot\frac{124\text{ g }P_4}{1\text{ mol }P_4}\cdot\frac{1\text{ kg }P_4}{10^3\text{ g }P_4}\cdot\frac{80{,}0\text{ kg }P_4\text{ (real)}}{100\text{ kg }P_4\text{ (teórico)}}=2{,}24\text{ kg }P_4$$

b) Relacionando $Ca_3(PO_4)_2$ con CO:

$$45{,}1\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{10\ \text{mol CO}}{2\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2} \cdot \frac{80{,}0\ \text{mol CO (real)}}{100\ \text{mol CO (teórico)}} = 180\ \text{mol CO}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(180\ \text{mol CO}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (35 + 273{,}15)\ \text{K}}{780\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 4{,}43 \cdot 10^3\ \text{L CO}$$

c) Relacionando $Ca_3(PO_4)_2$ con C:

$$36{,}1\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{10\ \text{mol C}}{2\ \text{mol}\ Ca_3(PO_4)_2} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{1\ \text{kg C}}{10^3\ \text{g C}} = 2{,}71\ \text{kg C}$$

Teniendo en cuenta que se utiliza un carbón con una riqueza del 60,0 % en C:

$$2{,}71\ \text{kg C} \cdot \frac{100\ \text{kg carbón}}{60{,}0\ \text{kg C}} = 4{,}52\ \text{kg carbón}$$

4.86. En una fiesta de Halloween se ofrece whisky de una marca corriente que contiene un 40 % en volumen de alcohol etílico, CH_3CH_2OH. Una persona, que pesa 60 kg, acude a la fiesta donde consume tres copas que contienen 50 mL de whisky cada una. Se estima que el volumen (en litros) de sangre es el 8,0 % de la masa corporal, y que el 15 % del alcohol ingerido pasa a la sangre.
a) ¿Qué ocurre con el resto del alcohol? ¿Cómo se pierde?
b) Calcule la concentración alcohol etílico en sangre, expresada en g cm^{-3} y en mol L^{-1}. Si se considera que una concentración de 0,0035 g cm^{-3} es indicativa de intoxicación etílica, ¿se intoxicó el hombre?
c) La tasa de alcoholemia máxima para que un conductor novel pueda conducir es de 0,30 g L^{-1} (en sangre), ¿podrá volver a casa en su coche o debería coger un taxi? Justifíquelo.
d) Una muestra de 25 mL de concentración etanólica idéntica a la presentada por el joven en sangre se valora frente a una disolución de dicromato de potasio 1,0 M. Calcule el volumen de esta disolución necesario para reaccionar completamente con el etanol de la muestra. La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción química utilizada para determinar la concentración de alcohol es:

$$3\ CH_3CH_2OH + 2\ K_2Cr_2O_7 + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ CH_3COOH + Cr_2(SO_4)_3 + 2\ K_2SO_4 + 11\ H_2O$$

(Dato. Densidad del etanol = 0,790 g mL^{-1})

(Galicia 2008) (Preselección Valencia 2016)

a) El resto de alcohol ingerido que no pasa directamente a la sangre se reparte por los órganos del cuerpo y se elimina a través del aliento, la orina y el sudor.

b) La masa de CH_3CH_2OH (ρ = 0,790 g mL^{-1}) que ingiere el hombre al tomar las tres copas es:

$$3\ \text{copas} \cdot \frac{50\ \text{mL whisky}}{\text{copa}} \cdot \frac{40\ \text{mL}\ CH_3CH_2OH}{100\ \text{mL whisky}} \cdot \frac{0{,}790\ \text{g}\ CH_3CH_2OH}{1\ \text{mL}\ CH_3CH_2OH} = 47\ \text{g}\ CH_3CH_2OH$$

La masa de CH_3CH_2OH que pasa a la sangre es:

$$47\ \text{g}\ CH_3CH_2OH \cdot \frac{15{,}0\ \text{g}\ CH_3CH_2OH\ \text{(sangre)}}{100\ \text{g}\ CH_3CH_2OH\ \text{(ingerido)}} = 7{,}1\ \text{g}\ CH_3CH_2OH\ \text{(sangre)}$$

El volumen de sangre de un hombre de 60 kg es:

$$60\ \text{kg} \cdot \frac{8{,}0\ \text{L sangre}}{100\ \text{kg}} = 4{,}8\ \text{L sangre}$$

Despreciando el volumen ocupado por el alcohol etílico en la sangre, la concentración expresada como g cm^{-3} es:

$$\frac{7{,}1\ \text{g}\ CH_3CH_2OH}{4{,}8\ \text{L sangre}} \cdot \frac{1\ \text{L sangre}}{10^3\ \text{cm}^3\ \text{sangre}} = 0{,}0015\ \frac{\text{g}\ CH_3CH_2OH}{\text{cm}^3\ \text{sangre}}$$

Despreciando el volumen ocupado por el alcohol etílico en la sangre, la concentración expresada como mol L^{-1} es:

$$\frac{7{,}1\ \text{g}\ CH_3CH_2OH}{4{,}8\ \text{L sangre}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH}{46{,}0\ \text{g}\ CH_3CH_2OH} = 0{,}032\ \text{mol}\ L^{-1}$$

c) La concentración de alcohol etílico en la sangre del conductor expresada en g L^{-1} es:

$$0{,}0015\ \frac{\text{g}\ CH_3CH_2OH}{\text{cm}^3\ \text{sangre}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{sangre}}{1\ \text{L sangre}} = 1{,}5\ \text{g}\ L^{-1}$$

Como se observa, este valor es 5 veces superior al permitido por la ley para conducir (0,30 g L^{-1}), el conductor no podría coger su coche y debería tomar un taxi para volver a su casa.

d) La cantidad de etanol en la muestra de sangre del hombre es:

$$25\ \text{mL sangre} \cdot \frac{0{,}032\ \text{mmol}\ CH_3CH_2OH}{1\ \text{mL sangre}} = 0{,}80\ \text{mmol}\ CH_3CH_2OH$$

d) Relacionando CH_3CH_2OH con $K_2Cr_2O_7$:

$$0{,}80\ \text{mmol}\ CH_3CH_2OH \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7}{3\ \text{mmol}\ CH_3CH_2OH} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ K_2Cr_2O_7\ 1{,}0\ \text{M}}{1{,}0\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7} = 0{,}53\ \text{mL}\ K_2Cr_2O_7\ 1{,}0\ \text{M}$$

(En el enunciado de Galicia 2008 la masa del hombre son 70 kg y la copa de whisky es de 100 mL; y solo se preguntan los apartados a, b y c).

4.87. Se sospecha que una mezcla de $Ca(HCO_3)_2$ y $CaCO_3$ contiene CaO. Para salir de la duda se toma una muestra de 80,0 g y se calienta hasta descomposición de las sales, en sus respectivos óxidos. Si se recogen 3,0 g de H_2O y 25,0 g de CO_2, ¿cuál es la composición de la mezcla?

(Murcia 2009)

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de descomposición térmica del $Ca(HCO_3)_2$ y $CaCO_3$ son, respectivamente:

$$Ca(HCO_3)_2(s) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

El H_2O formada procede solo de la descomposición del $Ca(HCO_3)_2$ lo que proporciona la cantidad de esta sustancia en la muestra original:

$$\frac{3{,}0\ \text{g}\ H_2O}{80{,}0\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Ca(HCO_3)_2}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{162{,}1\ \text{g}\ Ca(HCO_3)_2}{1\ \text{mol}\ Ca(HCO_3)_2} \cdot 100 = 34\ \%\ Ca(HCO_3)_2$$

El CO_2 formado procede de la descomposición de ambas sales:

- El CO_2 procedente del $Ca(HCO_3)_2$ es:

$$80{,}0\ \text{g mezcla} \cdot \frac{34\ \text{g}\ Ca(HCO_3)_2}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Ca(HCO_3)_2}{162{,}1\ \text{g}\ Ca(HCO_3)_2} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ Ca(HCO_3)_2} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 15\ \text{g}\ CO_2$$

- El resto del CO_2 deberá proceder de la descomposición del $CaCO_3$:

$$\frac{(25{,}0 - 15)\ \text{g}\ CO_2}{80{,}0\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} \cdot 100 = 29\ \%\ CaCO_3$$

Como se comprueba, la muestra sí contiene CaO:

$$100\ \%\ \text{mezcla} - [34\ \%\ Ca(HCO_3)_2 + 29\ \%\ CaCO_3] = 37\ \%\ CaO$$

4.88. Al calentar dicromato de amonio se produce una reacción vigorosa en la cual se desprende nitrógeno, agua y óxido de cromo(III). Escriba la ecuación del proceso y calcule la cantidad de este óxido que se forma y el volumen de nitrógeno desprendido, en condiciones normales de presión y temperatura, cuando se descomponen 21,4 g de dicromato de amonio.

(Baleares 2009)

La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del $(NH_4)_2Cr_2O_7$ es:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow Cr_2O_3(s) + N_2(g) + 4\ H_2O(g)$$

Relacionando $(NH_4)_2Cr_2O_7$ con Cr_2O_3:

$$21{,}4\ \text{g}\ (NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2Cr_2O_7}{252{,}0\ \text{g}\ (NH_4)_2Cr_2O_7} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cr_2O_3}{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2Cr_2O_7} \cdot \frac{152{,}0\ \text{g}\ Cr_2O_3}{1\ \text{mol}\ Cr_2O_3} = 12{,}9\ \text{g}\ Cr_2O_3$$

Relacionando $(NH_4)_2Cr_2O_7$ con N_2:

$$21{,}4\ \text{g}\ (NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2Cr_2O_7}{252{,}0\ \text{g}\ (NH_4)_2Cr_2O_7} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2}{1\ \text{mol}\ (NH_4)_2Cr_2O_7} = 8{,}49 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ N_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(8{,}49 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ N_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1{,}90\ \text{L}\ N_2$$

4.89. En la industria aeronáutica se utilizan aleaciones de Al/Cu. Un proceso que permite analizar la composición de dicha aleación es por tratamiento con una disolución acuosa de ácido clorhídrico ya que el cobre no reacciona con este ácido y el aluminio reacciona en su totalidad dando tricloruro de aluminio, $AlCl_3$.
Se tratan 2,4 g de aleación Al/Cu con 25 mL de HCl del 36 % y densidad 1,18 g mL^{-1}. Se supone que ha reaccionado todo el aluminio y que el HCl se encuentra en exceso. La disolución ácida resultante se valora con disolución de NaOH 2,0 M, utilizando fenolftaleína como indicador, gastándose 20,5 mL de dicha disolución.
a) Escriba la reacción de neutralización y determine el número de moles de HCl en exceso.
b) Escriba la reacción de la aleación con ácido clorhídrico sabiendo que se desprende hidrógeno molecular, H_2, y determine la composición centesimal de la aleación.
c) Determine el volumen de hidrógeno que se desprende medido en condiciones normales.

(Castilla y León 2009)

a) La ecuación química correspondiente a la neutralización del HCl es:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de HCl que se añade inicialmente a la aleación es:

$$25\ \text{mL HCl 36 \%} \cdot \frac{1{,}18\ \text{g HCl 36 \%}}{1\ \text{mL HCl 36 \%}} \cdot \frac{36\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 36 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 0{,}29\ \text{mol HCl}$$

La cantidad de HCl que se neutraliza con NaOH (exceso) es:

$$20{,}5\ \text{mL NaOH 2,0 M} \cdot \frac{2{,}0\ \text{mol NaOH}}{10^3\ \text{mL NaOH 2,0 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol NaOH}} = 0{,}050\ \text{mol HCl}$$

El HCl restante es el que reacciona con el Al de la aleación:

$$0{,}29\ \text{mol HCl (inicial)} - 0{,}050\ \text{mol HCl (neutralización)} = 0{,}24\ \text{mol HCl (aleación)}$$

b) De los dos metales que forman la aleación, el único capaz de reaccionar con HCl para producir H_2 es el Al. La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre ambos es:

$$6\ HCl(aq) + 2\ Al(s) \rightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

Relacionando HCl con Al y aleación se puede calcular la composición de esta:

$$\frac{0{,}24\ \text{mol HCl}}{2{,}4\ \text{g aleación}} \cdot \frac{2\ \text{mol Al}}{6\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{27{,}0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}} 100 = 90\ \%\ \text{Al}$$

El resto de la aleación, 10 % es Cu.

c) Relacionando HCl y H_2:

$$0{,}24\ \text{mol HCl} \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{6\ \text{mol HCl}} = 0{,}12\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}12\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 2{,}7\ \text{L H}_2$$

4.90. Una aleación es un producto homogéneo, de propiedades metálicas, compuesto de dos o más elementos, uno de los cuales, al menos, debe ser un metal. Algunas de las aleaciones más conocidas son: bronce (estaño + cobre), acero (hierro + carbono + otros metales), latón (cobre + zinc).
Al tratar 2,5 g de una aleación de aluminio y zinc con ácido sulfúrico se desprenden 1,58 L de H_2, medidos en c.n. de presión y temperatura. Calcule la composición de la aleación.

(Galicia 2009)

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de Zn y Al con H_2SO_4 son, respectivamente:

$$\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_4\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

$$2\ \text{Al(s)} + 3\ \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow 2\ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{(aq)} + 3\ \text{H}_2\text{(g)}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas obtenido es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 1{,}58\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 7{,}05 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

Llamando x e y, respectivamente, a los gramos de Zn y Al en la aleación y relacionando estas cantidades con el H_2 formado se puede escribir la siguiente ecuación:

$$x\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol Zn}} + y\ \text{g Al} \cdot \frac{1\ \text{mol Al}}{27{,}0\ \text{g Al}} \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol Al}} = 7{,}05 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x\ \text{g Zn} + y\ \text{g Al} = 2{,}5\ \text{g aleación}$$

$$(1{,}53 \cdot 10^{-2}\ x + 5{,}56 \cdot 10^{-2}\ y)\ \text{mol H}_2 = 7{,}05 \cdot 10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 1{,}7\ \text{g Zn} \qquad y = 0{,}80\ \text{g Al}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{1{,}7\ \text{g Zn}}{2{,}5\ \text{g aleación}} \cdot 100 = 68\ \%\ \text{Zn} \qquad \frac{0{,}80\ \text{g Al}}{2{,}5\ \text{g aleación}} \cdot 100 = 32\ \%\ \text{Al}$$

4.91. 100 mL de una disolución de H_2SO_4 se neutralizan con 25 mL de una disolución 2,0 M de $Al(OH)_3$ ¿Cuál será la concentración de H_2SO_4?

(Canarias 2009)

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre $Al(OH)_3$ y H_2SO_4 es:

$$2\ \text{Al(OH)}_3\text{(aq)} + 3\ \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow 2\ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{(aq)} + 3\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de $Al(OH)_3$ a neutralizar es:

$$25\ \text{mL Al(OH)}_3\ 2{,}0\ \text{M} \cdot \frac{2{,}0\ \text{mmol Al(OH)}_3}{1\ \text{mL Al(OH)}_3\ 2{,}0\ \text{M}} = 50\ \text{mmol Al(OH)}_3$$

Relacionando $Al(OH)_3$ con H_2SO_4:

$$\frac{50\ \text{mmol Al(OH)}_3}{100\ \text{mL H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{3\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{2\ \text{mmol Al(OH)}_3} = 0{,}75\ \text{mol L}^{-1}$$

4.92. Una muestra de 10 g de un mineral que tiene 60 % de zinc se hace reaccionar con una disolución de ácido sulfúrico del 96 % y densidad 1.823 kg m^{-3}. Calcule:
a) La cantidad de sulfato de zinc producido.
b) El volumen de hidrógeno obtenido, si las condiciones del laboratorio son 740 mmHg y 25 °C.
c) El volumen de la disolución de ácido sulfúrico necesario para la reacción.
d) Repita los apartados anteriores para el caso en el que el rendimiento de la reacción no fuera el 100 %, como se considera en ellos, sino el 75 %.

(La Rioja 2009)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Zn y H_2SO_4 es:

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

La cantidad de Zn que contiene el mineral es:

$$10\ \text{g mineral} \cdot \frac{60\ \text{g Zn}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} = 0{,}092\ \text{mol Zn}$$

Relacionando Zn con $ZnSO_4$:

$$0{,}092\ \text{mol Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnSO}_4}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{161{,}4\ \text{g ZnSO}_4}{1\ \text{mol ZnSO}_4} = 15\ \text{g ZnSO}_4$$

b) Relacionando Zn con H_2:

$$0{,}092\ \text{mol Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol Zn}} = 0{,}092\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}092\ \text{mol H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\ (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{740\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 2{,}3\ \text{L H}_2$$

c) Relacionando Zn con H_2SO_4:

$$0{,}092\ \text{mol Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}{96\ \text{g H}_2\text{SO}_4} = 9{,}4\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%$$

La densidad del H_2SO_4 expresada en unidades más apropiadas para el laboratorio es:

$$1.823\ \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}{\text{m}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}{1\ \text{kg H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}{10^6\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%} = 1{,}823\ \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}{\text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}$$

$$9{,}4\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 96\ \% \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%}{1{,}823\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%} = 5{,}2\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 96\ \%$$

d) Si el rendimiento del proceso fuera del 75 %, las cantidades obtenidas serían:

$$15\ \text{g ZnSO}_4\ \text{(teórico)} \cdot \frac{75\ \text{g ZnSO}_4\ \text{(real)}}{100\ \text{g ZnSO}_4\ \text{(teórico)}} = 11\ \text{g ZnSO}_4$$

$$2{,}3\ \text{L H}_2\ \text{(teórico)} \cdot \frac{75\ \text{L H}_2\ \text{(real)}}{100\ \text{L H}_2\ \text{(teórico)}} = 1{,}7\ \text{L H}_2$$

Considerando que el rendimiento se debe al zinc, la cantidad de ácido sulfúrico gastado sería la misma.

4.93. Una mezcla de dos sólidos ($KClO_3$ y KCl) pesa 66,0 g y contiene un 10,0 % de humedad. Por calefacción prolongada se liberan 8,00 g de oxígeno. Calcule el porcentaje de ambos compuestos en la mezcla original anhidra.

(Cádiz 2009)

La cantidad de muestra seca es:

$$66{,}0 \text{ g muestra húmeda} \cdot \frac{90{,}0 \text{ g muestra seca}}{100 \text{ g muestra húmeda}} = 59{,}4 \text{ g muestra seca}$$

La ecuación química correspondiente a la descomposición del $KClO_3$ por calefacción es:

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

De acuerdo con la ecuación anterior, todo el O_2 liberado se debe únicamente al $KClO_3$:

$$8{,}00 \text{ g } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{32{,}0 \text{ g } O_2} \cdot \frac{2 \text{ mol } KClO_3}{3 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{122{,}6 \text{ g } KClO_3}{1 \text{ mol } KClO_3} = 20{,}4 \text{ g } KClO_3$$

La cantidad restante de muestra seca es KCl:

$$59{,}4 \text{ g muestra seca} - 20{,}4 \text{ g } KClO_3 = 39{,}0 \text{ g KCl}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{20{,}4 \text{ g } KClO_3}{59{,}4 \text{ g muestra seca}} \cdot 100 = 34{,}3 \text{ \% } KClO_3 \qquad \frac{39{,}0 \text{ g KCl}}{59{,}4 \text{ g muestra seca}} \cdot 100 = 65{,}7 \text{ \% KCl}$$

4.94. La fosfina es un gas tóxico que reacciona con oxígeno según la siguiente ecuación:

$$4\ PH_3(g) + 8\ O_2(g) \rightarrow P_4H_{10}(s) + 6\ H_2O(l)$$

a) Se hacen reaccionar 6,8 g de fosfina con 6,4 g de oxígeno. Calcule la cantidad en gramos de P_4H_{10} obtenido.

b) Si el rendimiento del proceso fuera del 80,0 %, calcule las cantidades de fosfina y de oxígeno necesarias para obtener 142 g de P_4H_{10}.

(Preselección Valencia 2009)

a) Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad inicial de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{r} 6{,}8 \text{ g } PH_3 \cdot \dfrac{1 \text{ mol } PH_3}{34{,}0 \text{ g } PH_3} = 0{,}20 \text{ mol } PH_3 \\[2ex] 6{,}4 \text{ g } O_2 \cdot \dfrac{1 \text{ mol } O_2}{32{,}0 \text{ g } O_2} = 0{,}20 \text{ mol } O_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{0{,}20 \text{ mol } O_2}{0{,}20 \text{ mol } PH_3} = 1{,}0$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda PH_3 sin reaccionar, lo que quiere decir que el O_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de P_4H_{10} que se obtiene.

$$0{,}20 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } P_4H_{10}}{8 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{134{,}0 \text{ g } P_4H_{10}}{1 \text{ mol } P_4H_{10}} = 3{,}4 \text{ g } P_4H_{10}$$

b) Si el rendimiento del proceso es del 80,0 %, la cantidad de P_4H_{10} que habría que sintetizar para tener realmente 142 g es:

$$x \text{ g } P_4H_{10} \text{ (teórico)} \cdot \frac{80{,}0 \text{ g } P_4H_{10} \text{ (real)}}{100 \text{ g } P_4H_{10} \text{ (teórico)}} = 142 \text{ g } P_4H_{10} \text{ (real)} \quad \rightarrow \quad x = 178 \text{ g } P_4H_{10}$$

$$178 \text{ g } P_4H_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol } P_4H_{10}}{132{,}0 \text{ g } P_4H_{10}} = 1{,}35 \text{ mol } P_4H_{10}$$

Relacionando P_4H_{10} con ambos reactivos:

$$1{,}35\ \text{mol}\ P_4H_{10} \cdot \frac{4\ \text{mol}\ PH_3}{1\ \text{mol}\ P_4H_{10}} \cdot \frac{34{,}0\ \text{g}\ PH_3}{1\ \text{mol}\ PH_3} = 184\ \text{g}\ PH_3$$

La cantidad del otro reactivo que ya no se vería afectada por el rendimiento es:

$$142\ \text{g}\ P_4H_{10} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ P_4H_{10}}{132{,}0\ \text{g}\ P_4H_{10}} \cdot \frac{8\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ P_4H_{10}} \cdot \frac{32{,}0\ \text{g}\ O_2}{1\ \text{mol}\ O_2} = 275\ \text{g}\ O_2$$

4.95. En el proceso Deacon se obtiene gas cloro mediante la siguiente ecuación:

$$4\ HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ Cl_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

a) Si el rendimiento del proceso anterior es del 70,0 %, calcule el volumen, en litros, de cloro obtenido a 390 °C y 1 atm, al hacer reaccionar 328,5 g de HCl(g) con 361,6 g de O_2(g).

b) Calcule el número de litros de disolución acuosa de HCl concentrado de densidad 1,18 g mL^{-1} y riqueza 35 % (en masa) que se podrán preparar 328,5 g de HCl(g) en agua.

(Preselección Valencia 2009)

a) Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad inicial de cada reactivo es:

$$\left.\begin{aligned} 328{,}5\ \text{g HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} &= 9{,}00\ \text{mol HCl} \\ 361{,}6\ \text{g}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{32{,}0\ \text{g}\ O_2} &= 11{,}3\ \text{mol}\ O_2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{9{,}00\ \text{mol HCl}}{11{,}3\ \text{mol}\ O_2} = 0{,}796$$

como la relación molar es menor que 4 quiere decir que queda O_2 sin reaccionar, lo que quiere decir que el HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de Cl_2 que se obtiene.

$$9{,}00\ \text{mol HCl} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ Cl_2}{4\ \text{mol HCl}} = 4{,}50\ \text{mol}\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(4{,}50\ \text{mol}\ Cl_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (390 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 245\ \text{L}\ Cl_2$$

Como el rendimiento del proceso es del 70,0 %, la cantidad de Cl_2 que se obtiene es:

$$245\ \text{L}\ Cl_2\ (\text{teórico}) \cdot \frac{70{,}0\ \text{L}\ Cl_2\ (\text{real})}{100\ \text{L}\ Cl_2\ (\text{teórico})} = 171\ \text{L}\ Cl_2$$

b) El volumen de disolución de HCl del 35 % de riqueza que se puede preparar con el HCl es:

$$9{,}00\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 35 \%}}{35\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 35 \%}}{1{,}18\ \text{g HCl 35 \%}} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 35 \%}}{10^3\ \text{mL HCl 35 \%}} = 0{,}80\ \text{L HCl 35 \%}$$

4.96. La termogravimetría es un método analítico basado en el estudio de la pérdida de masa que sufre una muestra sólida sometida a un proceso de calefacción.

Una mezcla sólida de oxalato de calcio y oxalato de magnesio de X g se calentó hasta 900 °C.

A 400 °C se producen dos reacciones de descomposición:

$$MgC_2O_4(s) \rightarrow MgO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

$$CaC_2O_4(s) \rightarrow CaCO_3(s) + CO(g)$$

A 700 °C se observa una tercera descomposición:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

A 500 °C la masa de la muestra era de 3,06 g y a 900 °C era de 2,03 g. Calcule la masa de oxalato de calcio y oxalato de magnesio en la muestra original.

(Valencia 2009)

Llamando x e y, respectivamente, a las masas de MgC_2O_4 y CaC_2O_4 contenidas en la muestra inicial.

- La descomposición del MgC_2O_4 después de los 400 °C produce una masa de MgO:

$$x \text{ g } MgC_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } MgC_2O_4}{112{,}3 \text{ g } MgC_2O_4} \cdot \frac{1 \text{ mol MgO}}{1 \text{ mol } MgC_2O_4} \cdot \frac{40{,}3 \text{ g MgO}}{1 \text{ mol MgO}} = 0{,}359\ x \text{ g MgO}$$

▪ La descomposición del CaC_2O_4 después de los 400 °C produce una masa de $CaCO_3$:

$$y \text{ g } CaC_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaC_2O_4}{128{,}0 \text{ g } CaC_2O_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaC_2O_4} \cdot \frac{100{,}1 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 0{,}781\ y \text{ g } CaCO_3$$

▪ La descomposición del $CaCO_3$ después de los 700 °C produce una masa de CaO:

$$0{,}781\ y \text{ g } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{100{,}1 \text{ g } CaCO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol } CaCO_3} \cdot \frac{56{,}1 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} = 0{,}437\ y \text{ g CaO}$$

El residuo después de 400 °C es MgO y $CaCO_3$:

$$0{,}359\ x + 0{,}781\ y = 3{,}06$$

El residuo después de 700 °C es MgO y CaO:

$$0{,}359\ x + 0{,}437\ y = 2{,}03$$

Resolviendo el sistema formado por ambas ecuaciones se obtiene:

$x = 2{,}01 \text{ g } MgC_2O_4$ $\qquad$ $y = 2{,}99 \text{ g } CaC_2O_4$

4.97. El Envisat (Environmental Satellite) es un satélite de observación terrestre construido por la Agencia Espacial Europea (ESA). Fue lanzado el 1 de marzo de 2002 en un cohete Ariane 5. El módulo de propulsión de estos cohetes consta de 4 tanques con una capacidad para combustible de 300 kg de hidracina, N_2H_4. Su descomposición catalítica es según:

$$3\ N_2H_4 \rightarrow 4\ NH_3 + N_2$$

Alrededor de 2/5 partes de ese amoníaco producido se descompone mediante la reacción química:

$$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$$

Los tres gases, NH_3, H_2 y N_2, son expulsados para producir el empuje. Calcule la masa de estos gases expulsados al espacio por cada kg de N_2H_4 consumida.

(Murcia 2010)

El número de moles contenidos en 1,00 kg de N_2H_4 es:

$$1{,}00 \text{ kg } N_2H_4 \cdot \frac{10^3 \text{ g } N_2H_4}{1 \text{ kg } N_2H_4} \cdot \frac{32{,}0 \text{ g } N_2H_4}{1 \text{ mol } N_2H_4} = 31{,}3 \text{ mol } N_2H_4$$

Relacionando N_2H_4 con los gases expulsados en la primera reacción:

$$31{,}3 \text{ mol } N_2H_4 \cdot \frac{4 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } N_2H_4} = 41{,}7 \text{ mol } NH_3$$

$$31{,}3 \text{ mol } N_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{3 \text{ mol } N_2H_4} = 10{,}4 \text{ mol } N_2$$

Las cantidades de NH_3 que se descompone y que queda sin reaccionar son, respectivamente:

$$41{,}7 \text{ mol } NH_3 \text{ (total)} \cdot \frac{2 \text{ mol } NH_3 \text{ (descompuesto)}}{5 \text{ mol } NH_3 \text{ (total)}} = 16{,}7 \text{ mol } NH_3 \text{ (descompuesto)}$$

$$41{,}7 \text{ mol } NH_3 \text{ (total)} - 16{,}7 \text{ mol } NH_3 \text{ (descompuesto)} = 25{,}0 \text{ mol } NH_3 \text{ (sobrante)}$$

Relacionando NH_3 descompuesto con los gases expulsados en la segunda reacción:

$$16{,}7 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } NH_3} = 25{,}1 \text{ mol } H_2$$

$$16{,}7 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NH_3} = 8{,}35 \text{ mol } N_2$$

La cantidad total de NH_3 expulsado es:

$$10{,}4 \text{ mol } N_2 \text{ (1ª reacción)} + 8{,}35 \text{ mol } N_2 \text{ (2ª reacción)} = 18{,}8 \text{ mol } N_2 \text{ (total)}$$

Las masas de gas correspondientes a las cantidades de los gases expulsados son:

$$25{,}0 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{17{,}0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = 425 \text{ g } NH_3$$

$$25{,}1 \text{ mol } H_2 \cdot \frac{2{,}0 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 50 \text{ g } H_2$$

$$18{,}8 \text{ mol } N_2 \cdot \frac{28{,}0 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} = 526 \text{ g } N_2$$

4.98. En una perforación del subsuelo, se descubre una gran bolsa de gas que resulta estar formada por metano y propano. Se recoge una muestra de 7,41 g de mezcla gaseosa que se quema y produce 12,60 g de agua. Calcule la composición inicial de la mezcla expresada como porcentaje en masa.

(Baleares 2010)

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de combustión de ambos hidrocarburos son:

<u>Combustión del metano</u>

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

<u>Combustión del propano</u>

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

Llamando x e y, respectivamente, a las masas de CH_4 y C_3H_8 contenidas en la mezcla inicial, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ g } CH_4 + y \text{ g } C_3H_8 = 7{,}41 \text{ g mezcla}$$

$$x \text{ g } CH_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16{,}0 \text{ g } CH_4} \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CH_4} + y \text{ g } C_3H_8 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{44{,}0 \text{ g } C_3H_8} \cdot \frac{4 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 12{,}60 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 0{,}770 \text{ g } CH_4 \qquad y = 6{,}64 \text{ g } C_3H_8$$

La composición de la mezcla gaseosa expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{0{,}770 \text{ g } CH_4}{7{,}41 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 10{,}4\ \%\ CH_4 \qquad \frac{6{,}64 \text{ g } C_3H_8}{7{,}41 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 89{,}6\ \%\ C_3H_8$$

4.99. El hidróxido de litio y el dióxido de carbono reaccionan entre sí para dar hidrogenocarbonato de litio (carbonato ácido de litio). Si se mezclan 50 g de hidróxido de litio con 50 g de dióxido de carbono:
a) Escriba y ajuste la reacción.
b) ¿Qué cantidad de hidrogenocarbonato de litio se obtendría?
c) Si se han obtenido 10,95 L de hidrogenocarbonato de litio medidos a 1 atm y 20 °C, ¿cuál será el rendimiento de la reacción?

(Canarias 2010)

a) La ecuación química ajustada es:

$$LiOH(aq) + CO_2(g) \rightarrow LiHCO_3(aq)$$

b) Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad inicial de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{r} 50\text{ g LiOH}\cdot\dfrac{1\text{ mol LiOH}}{24{,}0\text{ g LiOH}}=2{,}1\text{ mol LiOH} \\ 50\text{ g }CO_2\cdot\dfrac{1\text{ mol }CO_2}{44{,}0\text{ g }CO_2}=1{,}1\text{ mol }CO_2 \end{array}\right\}\rightarrow\quad\frac{2{,}1\text{ mol LiOH}}{1{,}1\text{ mol }CO_2}=1{,}9$$

Como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que sobra LiOH, por lo que CO_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de $LiHCO_3$ que se forma.

Relacionando CO_2 con $LiHCO_3$:

$$1{,}1\text{ mol }CO_2\cdot\frac{1\text{ mol }LiHCO_3}{1\text{ mol }CO_2}\cdot\frac{68{,}0\text{ g }LiHCO_3}{1\text{ mol }LiHCO_3}=75\text{ g }LiHCO_3$$

c) Este apartado no es posible resolverlo con los datos propuestos, ya que el $LiHCO_3$ a 20 °C y 1 atm no es una sustancia gaseosa.

4.100. En una vasija de 2.560 mL de capacidad se introdujeron 50 mL de disolución de hidróxido de bario y se tapó inmediatamente. A continuación, se agitó durante unos minutos hasta que todo el dióxido de carbono presente en el aire reaccionó con el hidróxido de bario. Finalmente, la disolución resultante se valoró con ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, 0,0100 M, consumiéndose 58,4 mL.
Por otra parte, el mismo volumen de hidróxido de bario se valoró en ausencia de aire con el mismo ácido consumiéndose 63,2 mL.
Si la presión en el interior de la vasija era de 760 mmHg y la temperatura 20 °C, calcule el porcentaje en volumen de dióxido de carbono en el interior de la vasija.
¿Qué indicador debería usarse para la valoración del hidróxido de bario con el ácido oxálico, uno que vire en un intervalo de pH entre 3,5 y 6,2 o bien otro que vire entre 7,6 y 9,5. ¿Por qué?

(Asturias 2010)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Ba(OH)_2$ y CO_2 es:

$$Ba(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O(l)$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Ba(OH)_2$ y $H_2C_2O_4$ es:

$$Ba(OH)_2(aq) + H_2C_2O_4(aq) \rightarrow BaC_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

▪ La cantidad de $Ba(OH)_2$ que hay en la vasija antes de la reacción con CO_2 es:

$$63{,}2\text{ mL }H_2C_2O_4\ 0{,}0100\text{ M}\cdot\frac{0{,}0100\text{ mmol }H_2C_2O_4}{1\text{ mL }H_2C_2O_4 0{,}0100\text{ M}}\cdot\frac{1\text{ mmol }Ba(OH)_2}{1\text{ mmol }H_2C_2O_4}=0{,}632\text{ mmol }Ba(OH)_2$$

▪ La cantidad de $Ba(OH)_2$ que queda en la vasija después de la reacción con CO_2 es:

$$58{,}4\text{ mL }H_2C_2O_4\ 0{,}0100\text{ M}\cdot\frac{0{,}0100\text{ mmol }H_2C_2O_4}{1\text{ mL }H_2C_2O_4\ 0{,}0100\text{ M}}\cdot\frac{1\text{ mmol }Ba(OH)_2}{1\text{ mmol }H_2C_2O_4}=0{,}584\text{ mmol }Ba(OH)_2$$

Relacionando $Ba(OH)_2$ con CO_2 se obtiene la cantidad de este en la vasija:

$$(0{,}632-0{,}583)\text{ mmol }Ba(OH)_2\cdot\frac{1\text{ mmol }CO_2}{1\text{ mmol }Ba(OH)_2}=0{,}0490\text{ mmol }CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad de aire en la vasija es:

$$n=\frac{760\text{ mmHg}\cdot 2.560\text{ mL}}{(0{,}082\text{ atm mL mmol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(20+273{,}15)\text{ K}}\cdot\frac{1\text{ atm}}{760\text{ mmHg}}=107\text{ mmol aire}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa coinciden la composición molar y la volumétrica. Relacionando ambas cantidades de gas se obtiene el porcentaje de CO_2 en la vasija:

$$\frac{0{,}0490\text{ mmol }CO_2}{107\text{ mmol aire}}\cdot 100=0{,}0458\ \%\ CO_2$$

La sustancia que queda al final de la valoración de $Ba(OH)_2$ con $H_2C_2O_4$ es BaC_2O_4, una sal que se encuentra parcialmente disociada en iones de acuerdo con la ecuación:

$$BaC_2O_4(aq) \leftrightarrows Ba^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

El Ba^{2+} es el conjugado de la base fuerte $Ba(OH)_2$ por lo que no se hidroliza.

El $C_2O_4^{2-}$ es la base conjugada débil del ácido débil $H_2C_2O_4$ y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$C_2O_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HC_2O_4^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$$

Como se observa, al final de la reacción se producen iones OH^-, lo cual quiere decir que se trata de un medio básico, por lo tanto, debe utilizarse un indicador que vire en ese medio. De los dos indicadores propuestos, el más adecuado es aquel cuya zona de viraje de pH esté comprendida entre 7,6 – 9,5.

4.101. En un laboratorio se ha extraído un aceite utilizando hojas de menta, a partir de la cual se ha aislado un alcohol secundario saturado conocido como mentol. Una muestra de 100,5 mg se quema produciendo 282,9 mg de CO_2 y 119,5 mg de H_2O.
a) Determine la fórmula empírica del mentol.
b) Mediante la determinación del descenso crioscópico del mentol en alcanfor se ha podido determinar que la masa molecular es 156. Determine la fórmula molecular del mentol.
c) Una vez identificada su fórmula molecular, calcule la cantidad de O_2 que se necesita para quemar esos 100,5 mg de mentol.
d) Calcule el volumen de aire necesario para quemar los 100,5 mg de mentol teniendo en cuenta que el aire contiene un 21,0 % en volumen de oxígeno a 25 °C y $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa.

(Galicia 2010)

a) Teniendo en cuenta que en la combustión del mentol todo el C se transforma en CO_2 y el H en H_2O, los mmoles de átomos de C y H en la muestra de mentol son:

$$282{,}9 \text{ mg } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mmol } CO_2}{44{,}0 \text{ mg } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ mmol C}}{1 \text{ mmol } CO_2} = 6{,}43 \text{ mmol C}$$

$$115{,}9 \text{ mg } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mmol } H_2O}{18{,}0 \text{ mg } H_2O} \cdot \frac{2 \text{ mmol H}}{1 \text{ mmol } H_2O} = 12{,}9 \text{ mmol H}$$

El oxígeno contenido en el mentol se calcula por diferencia:

$$100{,}5 \text{ mg mentol} - \left(6{,}43 \text{ mmol C} \cdot \frac{12 \text{ mg C}}{1 \text{ mmol C}} + 12{,}9 \text{ mmol H} \cdot \frac{1 \text{ mg H}}{1 \text{ mmol H}}\right) = 10{,}4 \text{ mg O}$$

$$10{,}4 \text{ mg O} \cdot \frac{1 \text{ mmol O}}{16{,}0 \text{ mg O}} = 0{,}650 \text{ mmol O}$$

Para obtener la fórmula empírica se relacionan los moles de átomos de cada elemento con el del elemento que se encuentra en menor cantidad:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{6{,}43 \text{ mmol C}}{0{,}650 \text{ mmol O}} \approx 10 \dfrac{\text{átomo C}}{\text{átomo O}} \\[2ex] \dfrac{12{,}9 \text{ mmol C}}{0{,}650 \text{ mmol O}} \approx 20 \dfrac{\text{átomo H}}{\text{átomo O}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (C_{10}H_{20}O)_n$$

b) La fórmula molecular se obtiene a partir de las masas de la fórmula empírica y la masa molecular:

$$n = \frac{156 \text{ g}}{10 \text{ mol C} \cdot \dfrac{12{,}0 \text{ g C}}{\text{mol C}} + 20 \text{ mol H} \cdot \dfrac{1{,}0 \text{ g H}}{\text{mol H}} + 1 \text{ mol O} \cdot \dfrac{16{,}0 \text{ g O}}{\text{mol O}}} = 1$$

La fórmula molecular del mentol coincide con la fórmula empírica o sencilla, $C_{10}H_{20}O$.

c) La ecuación química justada correspondiente a la combustión del mentol es:

$$2\ C_{10}H_{20}O(s) + 29\ O_2(g) \rightarrow 20\ CO_2(g) + 20\ H_2O(l)$$

Relacionando mentol con O_2:

$$100{,}5\ \text{mg}\ C_{10}H_{20}O \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_{10}H_{20}O}{156{,}0\ \text{mg}\ C_{10}H_{20}O} \cdot \frac{29\ \text{mmol}\ O_2}{2\ \text{mmol}\ C_{10}H_{20}O} \cdot \frac{32{,}0\ \text{mg}\ O_2}{1\ \text{mmol}\ O_2} = 299\ \text{mg}\ O_2$$

d) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa coincide la composición volumétrica y la molar. Relacionando O_2 con aire:

$$299\ \text{mg}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ O_2}{32{,}0\ \text{mg}\ O_2} \cdot \frac{100\ \text{mmol aire}}{21{,}0\ \text{mmol}\ O_2} = 44{,}5\ \text{mmol aire}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire es:

$$V = \frac{44{,}5\ \text{mmol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}013 \cdot 10^5\ \text{Pa}} \cdot \frac{1{,}013 \cdot 10^5\ \text{Pa}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{10^3\ \text{mmol}} = 1{,}09\ \text{L aire}$$

4.102. A 10 mL de una disolución 0,30 M de sulfato de cromo(III), $Cr_2(SO_4)_3$, se le añaden 50 mL de cloruro de calcio, $CaCl_2$, 0,10 M para formar un precipitado de sulfato de calcio, $CaSO_4$.
a) Escriba la reacción que tiene lugar.
b) Calcule la masa, en gramos, de sulfato de calcio que se obtiene.
c) Determine la concentración de los iones que permanecen disueltos, suponiendo que los volúmenes son aditivos, después de tener lugar la reacción de precipitación.

(Castilla y León 2010)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Cr_2(SO_4)_3$ y $CaCl_2$ es:

$$Cr_2(SO_4)_3(aq) + 3\ CaCl_2(aq) \rightarrow 2\ CrCl_3(aq) + 3\ CaSO_4(s)$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 10\ \text{mL}\ Cr_2(SO_4)_3\ 0{,}30\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}30\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3}{1\ \text{mL}\ Cr_2(SO_4)_3\ 0{,}30\ \text{M}} = 3{,}0\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3 \\ 50\ \text{mL}\ CaCl_2\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}10\ \text{mol}\ CaCl_2}{1\ \text{mL}\ CaCl_2\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mol}\ CaCl_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{5{,}0\ \text{mmol}\ CaCl_2}{3{,}0\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3} = 1{,}7$$

Como la relación molar es menor que 3 quiere decir que sobra $Cr_2(SO_4)_3$, por lo que $CaCl_2$ es el reactivo limitante que determina las cantidades de productos formados y la de $Cr_2(SO_4)_3$ sobrante:

$$5{,}0\ \text{mmol}\ CaCl_2 \cdot \frac{3\ \text{mmol}\ CaSO_4}{3\ \text{mmol}\ CaCl_2} \cdot \frac{136{,}1\ \text{mg}\ CaSO_4}{1\ \text{mmol}\ CaSO_4} \cdot \frac{1\ \text{g}\ CaSO_4}{10^3\ \text{mg}\ CaSO_4} = 0{,}68\ \text{g}\ CaSO_4$$

c) Relacionando $CaCl_2$ con $Cr_2(SO_4)_3$ se btiene la cantidad de este que se consume y la que queda en disolución acuosa al final de la reacción son:

$$5{,}0\ \text{mmol}\ CaCl_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3}{3\ \text{mmol}\ CaCl_2} = 1{,}7\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3\ \text{(gastado)}$$

$$3{,}0\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3\ \text{(inicial)} - 1{,}7\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3\ \text{(gastado)} = 1{,}3\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3\ \text{(exceso)}$$

Relacionando $CaCl_2$ con $CrCl_3$:

$$5{,}0\ \text{mmol}\ CaCl_2 \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ CrCl_3}{3\ \text{mmol}\ CaCl_2} = 3{,}3\ \text{mmol}\ CrCl_3$$

Las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución de las sales que quedan al final de la reacción son:

$$CrCl_3(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + 3\ Cl^-(aq)$$

$$Cr_2(SO_4)_3(aq) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 3\ SO_4^{2-}(aq)$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones molares de estos iones son:

$$\frac{1{,}3\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3}{(10+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{3\ \text{mmol}\ SO_4^{2-}}{1\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3} = 0{,}067\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{3{,}3\ \text{mmol}\ CrCl_3}{(10+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{3\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol}\ CrCl_3} = 0{,}17\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{1{,}3\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3 \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ Cr^{3+}}{1\ \text{mmol}\ Cr_2(SO_4)_3} + 3{,}3\ \text{mmol}\ CrCl_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Cr^{3+}}{1\ \text{mmol}\ CrCl_3}}{(10+50)\ \text{mL disolución}} = 0{,}10\ \text{mol L}^{-1}$$

4.103. El carbonato de magnesio reacciona con el ácido clorhídrico para dar cloruro de magnesio, dióxido de carbono y agua.
a) Calcule el volumen de ácido clorhídrico, de densidad 1,095 g mL^{-1} y del 20,0 % en masa, que se necesita para que reaccione con 30,4 g de carbonato de magnesio.
b) Si en el proceso anterior se obtienen 7,4 L de dióxido de carbono, medidos a 1 atm y 27 °C, ¿cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

(Castilla y León 2010)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $MgCO_3$ y HCl es:

$$MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando $MgCO_3$ con HCl:

$$30{,}4\ \text{g}\ MgCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ MgCO_3}{84{,}3\ \text{g}\ MgCO_3} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol}\ MgCO_3} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 26{,}3\ \text{g HCl}$$

Como se dispone de una disolución de riqueza 20,0 % y densidad 1,095 g mL^{-1}:

$$26{,}3\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 20,0 \%}}{20{,}0\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 20,0 \%}}{1{,}095\ \text{g HCl 20,0 \%}} = 120\ \text{mL HCl 20,0 \%}$$

b) Para calcular el rendimiento del proceso es preciso determinar el volumen de CO_2 que se debería haber obtenido a partir de la muestra dada:

$$30{,}4\ \text{g}\ MgCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ MgCO_3}{84{,}3\ \text{g}\ MgCO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ MgCO_3} = 0{,}361\ \text{mol}\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}361\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 8{,}89\ \text{L}\ CO_2$$

Relacionando las cantidades experimental y teórica se obtiene el rendimiento:

$$\eta = \frac{7{,}4\ \text{L}\ CO_2\ \text{(real)}}{8{,}89\ \text{L}\ CO_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 83\ \%$$

4.104. La urea, $CO(NH_2)_2$, es un sólido cristalino que se utiliza como fertilizante. A escala industrial la síntesis de la urea se realiza por reacción entre el dióxido de carbono y amoniaco a 350 °C y 35 atm de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$$

Si el rendimiento del proceso anterior es del 80,0 % y se desean obtener 1.000 kg de urea:
a) Calcule el volumen necesario de dióxido de carbono, medido en las condiciones del proceso.
b) El $NH_3(g)$ utilizado en la síntesis del apartado a) se encontraba en un depósito de 70,0 m^3 de capacidad y a una temperatura de 25 °C, ¿cuál era la presión del gas en el interior del depósito?

(Preselección Valencia 2010)

a) Si el rendimiento del proceso es del 80 %, la cantidad de urea que habría que sintetizar para tener realmente 1.000 kg es:

$$x \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2 \text{ (teórico)} \cdot \frac{80{,}0 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2 \text{ (real)}}{100 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2 \text{ (teórico)}} = 1.000 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2 \text{ (real)}$$

Se obtiene, $x = 1{,}25 \cdot 10^3$ kg $CO(NH_2)_2$

$$1{,}25 \cdot 10^3 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2 \cdot \frac{10^3 \text{ g CO(NH}_2\text{)}_2}{1 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol CO(NH}_2\text{)}_2}{60{,}0 \text{ g CO(NH}_2\text{)}_2} = 2{,}08 \cdot 10^4 \text{ mol CO(NH}_2\text{)}_2$$

Relacionando $CO(NH_2)_2$ y CO_2:

$$2{,}08 \cdot 10^4 \text{ mol CO(NH}_2\text{)}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol OC(NH}_2\text{)}_2} = 2{,}08 \cdot 10^4 \text{ mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(2{,}08 \cdot 10^4 \text{ mol CO}_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (350 + 273{,}15) \text{ K}}{35 \text{ atm}} = 3{,}0 \cdot 10^4 \text{ L CO}_2$$

b) La cantidad necesaria de NH_3 para producir la urea requerida no está sujeta al rendimiento:

$$1.000 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2 \cdot \frac{10^3 \text{ g CO(NH}_2\text{)}_2}{1 \text{ kg CO(NH}_2\text{)}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol CO(NH}_2\text{)}_2}{60{,}0 \text{ g CO(NH}_2\text{)}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol CO(NH}_2\text{)}_2} = 3{,}33 \cdot 10^4 \text{ mol NH}_3$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por el gas en el depósito es:

$$p = \frac{(3{,}33 \cdot 10^4 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{70{,}0 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 11{,}6 \text{ atm}$$

4.105. El nitrato de potasio se obtiene industrialmente a partir de cloruro de potasio y ácido nítrico en presencia de oxígeno según la ecuación:

$$4 \text{ KCl} + 4 \text{ HNO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ KNO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cl}_2$$

Sabiendo que el rendimiento del proceso es del 90,0 %:

a) ¿Cuántos kg de nitrato de potasio se obtendrán como máximo a partir de 50,0 kg de cloruro de potasio y 50,0 kg de ácido nítrico?

b) ¿Qué volumen, en litros, de disolución de ácido nítrico concentrado, de riqueza 60,0 % en masa y densidad 1,37 g mL^{-1}, serán necesarios para obtener los 50 kg de ácido nítrico?

(Preselección Valencia 2010)

a) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 50{,}0 \text{ kg KCl} \cdot \dfrac{10^3 \text{ g KCl}}{1 \text{ kg KCl}} \cdot \dfrac{1 \text{ mol KCl}}{74{,}6 \text{ g KCl}} = 670 \text{ mol KCl} \\ 50{,}0 \text{ kg HNO}_3 \cdot \dfrac{10^3 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ kg HNO}_3} \cdot \dfrac{1 \text{ mol HNO}_3}{63{,}0 \text{ g HNO}_3} = 795 \text{ mol HNO}_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{795 \text{ mol HNO}_3}{670 \text{ mol KCl}} = 1{,}19$$

como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que queda HNO_3 sin reaccionar, por lo que el KCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de KNO_3 que se obtiene.

$$670 \text{ mol KCl} \cdot \frac{4 \text{ mol KNO}_3}{4 \text{ mol KCl}} \cdot \frac{101{,}1 \text{ g KNO}_3}{1 \text{ mol KNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ kg KNO}_3}{10^3 \text{ g KNO}_3} = 67{,}7 \text{ kg KNO}_3$$

Como el rendimiento del proceso es del 90,0 %, la cantidad de KNO_3 máxima que se obtiene es:

$$67{,}7 \text{ kg KNO}_3 \text{ (teórico)} \cdot \frac{90{,}0 \text{ kg KNO}_3 \text{ (real)}}{100 \text{ kg KNO}_3 \text{ (teórico)}} = 61{,}0 \text{ kg KNO}_3$$

b) El volumen de disolución de HNO_3 de riqueza 60,0 % que se necesita es:

$$50{,}0\ \text{kg HNO}_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g HNO}_3}{1\ \text{kg HNO}_3} \cdot \frac{100\ \text{g HNO}_3\ 60{,}0\ \%}{60{,}0\ \text{g HNO}_3} = 8{,}3 \cdot 10^4\ \text{g HNO}_3\ 60{,}0\ \%$$

$$8{,}33 \cdot 10^4\ \text{g HNO}_3\ 60{,}0\ \% \cdot \frac{1\ \text{mL HNO}_3\ 60{,}0\ \%}{1{,}37\ \text{g HNO}_3\ 60{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L HNO}_3\ 60{,}0\ \%}{10^3\ \text{mL HNO}_3\ 60{,}0\ \%} = 60{,}8\ \text{L HNO}_3\ 60{,}0\ \%$$

4.106. En un reactor de síntesis de amoniaco se producen 1.000 t/día.
a) Sabiendo que el hidrógeno procede del metano y el nitrógeno del aire, calcule los volúmenes de metano y aire consumidos al día, en condiciones normales, teniendo en cuenta que un volumen de aire está formado por 80,0 % de nitrógeno y 20,0 % de oxígeno y que la reacción tiene lugar admitiendo que todo el hidrógeno y el nitrógeno que reaccionan se convierten íntegramente en amoniaco.
b) Determine la masa de disolución de ácido nítrico del 50,0 % en masa que se puede obtener a partir de 100 t de amoniaco.

(Castilla y León 2011)

La cantidad de amoniaco que se producen por día es:

$$1.000\ \text{t NH}_3 \cdot \frac{10^6\ \text{g NH}_3}{1\ \text{t NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 5{,}88 \cdot 10^7\ \text{mol NH}_3$$

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención de amoniaco es:

$$\text{N}_2(\text{g}) + 3\ \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\ \text{NH}_3(\text{g})$$

Relacionando NH_3 con H_2 y con CH_4:

$$5{,}88 \cdot 10^7\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{3\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_4}{2\ \text{mol H}_2} = 4{,}41 \cdot 10^7\ \text{mol CH}_4$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(4{,}41 \cdot 10^7\ \text{mol CH}_4) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 9{,}88 \cdot 10^8\ \text{L CH}_4$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Relacionando amoniaco con aire:

$$5{,}88 \cdot 10^7\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol N}_2}{2\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{100\ \text{mol aire}}{80{,}0\ \text{mol N}_2} = 3{,}68 \cdot 10^7\ \text{mol aire}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(3{,}68 \cdot 10^7\ \text{mol aire}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 8{,}24 \cdot 10^{10}\ \text{L aire}$$

b) El número de moles de NH_3 correspondiente a la masa propuesta es:

$$100\ \text{t NH}_3 \cdot \frac{10^6\ \text{g NH}_3}{1\ \text{t NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 5{,}88 \cdot 10^6\ \text{mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 con HNO_3:

$$5{,}88 \cdot 10^6\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{1\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{1\ \text{mol N}} \cdot \frac{63{,}0\ \text{g HNO}_3}{1\ \text{mol HNO}_3} = 3{,}70 \cdot 10^8\ \text{g HNO}_3$$

Como se quiere preparar de una disolución de riqueza 50,0 %:

$$3{,}70 \cdot 10^8\ \text{g HNO}_3 \cdot \frac{100\ \text{g HNO}_3\ 50{,}0\ \%}{50{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{t HNO}_3\ 50{,}0\ \%}{10^6\ \text{g HNO}_3\ 50{,}0\ \%} = 740\ \text{t HNO}_3\ 50{,}0\ \%$$

4.107. Los apicultores utilizan la reacción de descomposición térmica del NH_4NO_3 para generar el gas N_2O, de propiedades anestesiantes, para dormir a las abejas. En la reacción se produce también H_2O.
a) Escriba la reacción y calcule la cantidad de monóxido de dinitrógeno que se forma cuando se descomponen 8,0 g de NH_4NO_3.
b) ¿Será suficiente esta cantidad de gas para dormir las 30.000 abejas de un enjambre si se sabe que cada abeja necesita 1 μL de gas N_2O en condiciones normales para quedar dormida?

(Baleares 2011)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición del NH_4NO_3 es:

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

Relacionando NH_4NO_3 con N_2O:

$$8{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3}{80{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2O}{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ N_2O}{1\ \text{mol}\ N_2O} = 4{,}4\ \text{g}\ N_2O$$

b) Relacionando la dosis de N_2O necesaria con el número de abejas se obtiene el volumen total de gas:

$$30.000\ \text{abejas} \cdot \frac{1\ \mu\text{L}\ N_2O}{1\ \text{abeja}} \cdot \frac{1\ \text{L}\ N_2O}{10^6\ \mu\text{L}\ N_2O} = 0{,}030\ \text{L}\ N_2O$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot (0{,}030\ \text{L}\ N_2O)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ N_2O$$

La masa de gas es:

$$1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ N_2O \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ N_2O}{1\ \text{mol}\ N_2O} = 5{,}7 \cdot 10^{-2}\ \text{g}\ N_2O$$

Como se observa, la masa de N_2O producida es mayor que la necesaria, por tanto, sí es suficiente para dormir el enjambre.

4.108. Una industria química comercializa un abono de nitrato de amonio, NH_4NO_3, que contiene 33,5 % de N y mezclas de materia inerte, normalmente caliza y dolomita. Este abono por su contenido en nitrógeno está especialmente indicado para cualquier tipo de cultivos que precisen disponer de nitrógeno de absorción inmediata (50 % como N nítrico) y de nitrógeno de absorción más lenta (50 % como N amoniacal).
a) ¿Qué porcentaje de nitrato de amonio hay en este abono?
b) Los expertos recomiendan la utilización de 350 kg de abono por hectárea cuando este está dedicado al cultivo de patatas. Si se dispone de una plantación de 2,50 hectáreas, ¿cuántos kg de nitrógeno amoniacal se deben utilizar?
c) El nitrato de amonio se obtiene por reacción del amoniaco con el ácido nítrico. Escriba y ajuste la reacción de formación.
d) ¿Cuántos litros de amoniaco, medidos a 50 °C y 1 atm, son necesarios para obtener 850 kg de nitrato de amonio?

(Galicia 2011)

a) El porcentaje de nitrato de amonio que contiene el abono es:

$$\frac{33{,}5\ \text{g N}}{100\ \text{g abono}} \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3}{2\ \text{mol N}} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3}{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3} \cdot 100 = 9{,}57\ \%\ NH_4NO_3$$

b) La cantidad de N amoniacal para el terreno es:

$$2{,}50\ \text{ha} \cdot \frac{350\ \text{kg abono}}{1\ \text{ha}} \cdot \frac{10^3\ \text{g abono}}{1\ \text{kg abono}} \cdot \frac{9{,}57\ \text{g}\ NH_4NO_3}{100\ \text{g abono}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3}{80{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3} = 1{,}05 \cdot 10^3\ \text{mol}\ NH_4NO_3$$

$$1{,}05 \cdot 10^3\ \text{mol}\ NH_4NO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4^+}{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{1\ \text{mol}\ NH_4^+} \cdot \frac{14{,}0\ \text{g N}}{1\ \text{mol N}} \cdot \frac{1\ \text{kg N}}{10^3\ \text{g N}} = 14{,}7\ \text{kg N}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de formación del NH_4NO_3 es:

$$NH_3(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq)$$

d) Relacionando NH_4NO_3 y NH_3:

$$850\ \text{kg}\ NH_4NO_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ NH_4NO_3}{1\ \text{kg}\ NH_4NO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3}{80{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3} = 1{,}06 \cdot 10^4\ \text{mol}\ NH_3$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}06 \cdot 10^4\ \text{mol}\ NH_3) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 2{,}81 \cdot 10^5\ \text{L}\ NH_3$$

4.109. En la industria metalúrgica se obtienen diversos metales por reducción de sus óxidos con carbón. En el caso del zinc, se parte de la blenda, ZnS, que una vez convertida en óxido de zinc, mediante un proceso denominado tostación (etapa 1), se obtiene el metal por reducción de dicho óxido con carbón (etapa 2).
Etapa 1: tostación del sulfuro de zinc a ~ 800 °C (rendimiento = 85,0 %)

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

Etapa 2: reducción del óxido de zinc con carbón a ~ 1.400 °C (rendimiento = 70,0 %)

$$ZnO(s) + C(g) \rightarrow Zn(s) + CO(g)$$

Cierta empresa desea obtener 2.500 kg de zinc a partir de una blenda de riqueza 75,0 %; el rendimiento de la etapa 1 es del 85,0 %, mientras que el de la etapa 2 es del 70,0 %. Calcule:
a) La masa de blenda necesaria.
b) Volumen de SO_2 producido a 25 °C y 1 atm de presión.
c) La masa de carbón necesaria si su riqueza en carbono es del 90,0 %.

(Preselección Valencia 2011)

a) Relacionando Zn con ZnO y teniendo en cuenta un redimiento del 70,0 % (etapa 2):

$$x\ \text{mol ZnO(teórico)} \cdot \frac{70\ \text{mol ZnO (real)}}{100\ \text{mol ZnO (teórico)}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{1\ \text{mol ZnO}} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{1\ \text{kg Zn}}{10^3\ \text{g Zn}} = 2.500\ \text{kg Zn}$$

Se obtiene, $x = 5{,}46 \cdot 10^4$ mol ZnO

Relacionando ZnO con ZnS y teniendo en cuenta un rendimiento del 85,0 % (etapa 1):

$$x\ \text{kg ZnS (teórico)} \cdot \frac{10^3\ \text{g ZnS}}{1\ \text{kg ZnS}} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{97{,}4\ \text{g ZnS}} \cdot \frac{85\ \text{mol ZnS (real)}}{100\ \text{mol ZnS (teórico)}} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnO}}{1\ \text{mol ZnS}} = 5{,}46 \cdot 10^4\ \text{mol ZnO}$$

Se obtiene, $x = 6{,}26 \cdot 10^3$ kg ZnS

Como se dispone de una blenda de riqueza 75,0 %:

$$6{,}26 \cdot 10^3\ \text{kg ZnS} \cdot \frac{100\ \text{kg blenda}}{75{,}0\ \text{kg ZnS}} = 8{,}34 \cdot 10^3\ \text{kg blenda}$$

b) Relacionando ZnO con SO_2:

$$5{,}46 \cdot 10^4\ \text{mol ZnO} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ SO_2}{2\ \text{mol ZnO}} = 5{,}46 \cdot 10^4\ \text{mol}\ SO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(5{,}46 \cdot 10^4\ \text{mol}\ SO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1{,}33 \cdot 10^6\ \text{L}\ SO_2$$

c) Relacionando ZnO con C:

$$5{,}46 \cdot 10^4\ \text{mol ZnO} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol ZnO}} \cdot \frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} = 6{,}55 \cdot 10^5\ \text{g C}$$

Como se dispone de un carbón con una riqueza del 90,0 % en C:

$$6{,}55\cdot 10^5 \text{ g C} \cdot \frac{100 \text{ g carbón}}{90{,}0 \text{ g C}} \cdot \frac{1 \text{ kg carbón}}{10^3 \text{ g carbón}} = 728 \text{ kg carbón}$$

4.110. En el proceso Deacon se obtiene cloro gas mediante la siguiente ecuación:

$$4\ HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ Cl_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Se hace reaccionar, a 350 °C y 1,5 atm, una mezcla de 60,00 kg de HCl(g) y 10,50 kg de O_2(g). Si el rendimiento del proceso es del 75,0 %, calcule:

a) El volumen de HCl(g) que ha reaccionado, medido a 25 °C y 1 atm de presión.

b) La masa de cloro obtenida.

c) El volumen que ocupará el cloro obtenido a 25 °C y 800 mmHg de presión.

(Preselección Valencia 2011)

a) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 60{,}00 \text{ kg HCl} \cdot \dfrac{10^3 \text{ g HCl}}{1 \text{ kg HCl}} \cdot \dfrac{1 \text{ mol HCl}}{36{,}5 \text{ g HCl}} = 1.644 \text{ mol HCl} \\ 10{,}50 \text{ kg } O_2 \cdot \dfrac{10^3 \text{ g } O_2}{1 \text{ kg } O_2} \cdot \dfrac{1 \text{ mol } O_2}{32{,}0 \text{ g } O_2} = 328{,}1 \text{ mol } O_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{1.644 \text{ mol HCl}}{328{,}1 \text{ mol } O_2} = 5{,}010$$

como la relación molar es mayor que 4 quiere decir que queda HCl sin reaccionar, por lo que el O_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de Cl_2 que se obtiene.

$$328{,}1 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol } O_2} = 1.312 \text{ mol HCl}$$

Como el rendimiento del proceso es del 75,0 %, la cantidad de HCl que reacciona es:

$$1.312 \text{ mol HCl (teórico)} \cdot \frac{75{,}0 \text{ mol HCl (real)}}{100 \text{ mol HCl (teórico)}} = 983 \text{ mol HCl}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el HCl que reacciona es:

$$V = \frac{(983 \text{ mol HCl}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2{,}40\cdot 10^4 \text{ L HCl}$$

b) Relacionando O_2 con Cl_2:

$$328{,}1 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } Cl_2}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{75{,}0 \text{ mol } Cl_2 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } Cl_2 \text{ (teórico)}} = 492 \text{ mol } Cl_2$$

$$492 \text{ mol } Cl_2 \cdot \frac{71{,}0 \text{ g } Cl_2}{1 \text{ mol } Cl_2} \cdot \frac{1 \text{ kg } Cl_2}{10^3 \text{ g } Cl_2} = 34{,}9 \text{ kg } Cl_2$$

c) Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(492 \text{ mol } Cl_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{800 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 1{,}14\cdot 10^4 \text{ L } Cl_2$$

4.111. El sulfato de potasio es un fertilizante que se utiliza en suelos salinos. Para calcular la riqueza en K_2O de una muestra de sulfato de potasio, se pesan 10,0 g de fertilizante, se disuelven en agua y la disolución resultante se enrasa posteriormente en un matraz aforado de 500 mL. Con una pipeta de doble enrase se toman 50,00 mL de esta disolución y se añade un exceso de ácido perclórico. Después de filtrar y secar el precipitado se obtienen 1,4321 g de perclorato de potasio.

a) Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.

b) Calcule la riqueza en K_2O del fertilizante.

El cloruro de potasio es otro fertilizante potásico, más barato que el sulfato de potasio pero inadecuado en suelos salinos. A veces se mezcla de forma fraudulenta con el sulfato de potasio. El fraude se puede detectar

fácilmente utilizando el método de Mohr. Así, para comprobar si se ha añadido cloruro de potasio como impureza al fertilizante y en qué cantidad, 50,00 mL del extracto anterior se valoran con nitrato de plata de concentración 0,10 mol L^{-1}, gastando 7,1 mL para precipitar los cloruros presentes en la disolución.
c) Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.
d) Calcule el porcentaje de impurezas de KCl.

(Galicia 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre sulfato de potasio y ácido perclórico es:

$$K_2SO_4(s) + 2\ HClO_4(aq) \rightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ KClO_4(aq)$$

b) Relacionando $HClO_4$ con K_2SO_4:

$$500\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1{,}4321\ \text{g KClO}_4}{50{,}00\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol KClO}_4}{138{,}6\ \text{g KClO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol K}_2\text{SO}_4}{2\ \text{mol KClO}_4} = 5{,}17 \cdot 10^{-2}\ \text{mol K}_2\text{SO}_4$$

La riqueza en K_2O del fertilizante es:

$$\frac{5{,}17 \cdot 10^{-2}\ \text{mol K}_2\text{SO}_4}{10{,}0\ \text{g fertilizante}} \cdot \frac{1\ \text{mol K}_2\text{O}}{1\ \text{mol K}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{94{,}2\ \text{g K}_2\text{O}}{1\ \text{mol K}_2\text{O}} \cdot 100 = 48{,}7\ \%\ \text{K}_2\text{O}$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre cloruro de potasio y nitrato de plata es:

$$KCl(s) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

d) Relacionando $AgNO_3$ con KCl en la muestra de 50,00 mL:

$$7{,}10\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol KCl}}{1\ \text{mmol AgNO}_3} = 0{,}71\ \text{mmol KCl}$$

La cantidad de KCl contenido en los 500 mL de disolución es:

$$500\ \text{mL disolución} \cdot \frac{0{,}71\ \text{mmol KCl}}{50{,}00\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol KCl}}{10^3\ \text{mmol KCl}} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{mol KCl}$$

El porcentaje de KCl en el fertilizante es:

$$\frac{7{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{mol KCl}}{10{,}0\ \text{g fertilizante}} \cdot \frac{74{,}6\ \text{g KCl}}{1\ \text{mol KCl}} \cdot 100 = 5{,}3\ \%\ \text{KCl}$$

4.112. Se quieren preparar 0,500 mol de un compuesto Z puro mediante las siguientes reacciones:

$$X \rightarrow 2\ Y$$
$$3\ Y \rightarrow 2\ Z$$

Se espera un rendimento del 70,0 % en la primera etapa y del 65,0 % en la segunda. En la purificación del compuesto Z por recristalización en agua caliente, se producen unas pérdidas del 20,0 % de este compuesto. Determine la cantidad de moles del compuesto X necesarios para llevar a cabo el proceso.

(Baleares 2012)

▪ Recristalización ($\eta = 80{,}0\ \%$):

$$n_3\ \text{mol Z (teórico)} \cdot \frac{80{,}0\ \text{mol Z (recristalizado)}}{100\ \text{mol Z (teórico)}} = 0{,}500\ \text{mol Z} \quad \rightarrow \quad n_3 = 0{,}625\ \text{mol Z}$$

▪ 2ª Etapa ($\eta = 65{,}0\ \%$):

$$n_2\ \text{mol Y (teórico)} \cdot \frac{65{,}0\ \text{mol Y (real)}}{100\ \text{mol Y (teórico)}} \cdot \frac{2\ \text{mol Z}}{3\ \text{mol Y}} = 0{,}625\ \text{mol Z} \quad \rightarrow \quad n_2 = 1{,}44\ \text{mol Y}$$

▪ 1ª Etapa ($\eta = 70{,}0\ \%$):

$$n_1\ \text{mol X (teórico)} \cdot \frac{70{,}0\ \text{mol X (real)}}{100\ \text{mol X (teórico)}} \cdot \frac{2\ \text{mol Y}}{1\ \text{mol X}} = 1{,}44\ \text{mol Y} \quad \rightarrow \quad n_1 = 1{,}03\ \text{mol X}$$

4.113. Se podría definir un huevo como la célula de mayor tamaño que existe. También se podría identificar como un alimento muy completo y bastante frecuente en nuestra gastronomía. Un huevo de gallina consta de dos partes: la clara y la yema (parte nutritiva). Además, su cáscara está formada por un 94 % de carbonato de calcio.
Entre los experimentos "caseros" que se pueden realizar está el siguiente:
se toma un huevo de gallina y se sumerge en un bote que contiene vinagre. Se tapa dicho frasco para evitar que el olor poco agradable salga al exterior. Tras un breve periodo de tiempo se observa la aparición de pequeñas burbujas que se deben a la generación de un gas (dióxido de carbono). El proceso se podría describir como: Vinagre + Cáscara de huevo → Gas.
Poco a poco, se va viendo cómo la cáscara se hace más fina hasta "desaparecer" en un tiempo aproximado de dos días, siendo en algunas ocasiones necesario renovar el vinagre. Estos cambios se deben a que el ácido acético del vinagre, al reaccionar con el carbonato de calcio va desapareciendo; siendo necesario más reactivo (vinagre) para que el proceso continúe.
Además de perder la cáscara, la membrana semipermeable que envuelve a la célula y está situada inmediatamente debajo de ella, adquiere consistencia gomosa. Esto permite que se puedan llegar a realizar pequeños botes con el huevo sin que se rompa.
Teniendo en cuenta que la reacción química que se produce es: ácido acético reacciona con carbonato de calcio para dar dióxido de carbono, agua y acetato de calcio:
a) Escriba y ajuste la reacción.
b) Si el huevo de nuestro experimento pesa 90 g y su cáscara aporta el 15 % de este peso, calcule, teniendo en cuenta la composición de la cáscara, el número de moles de ácido acético necesarios para que se disuelva toda la cáscara.
c) Calcule el volumen de vinagre que hay que poner para la disolución de la cáscara teniendo en cuenta que el vinagre utilizado va a tener un 8,0 % (en peso) de ácido acético y que la densidad del vinagre a la temperatura del experimento es 1.010 kg m^{-3}.

(Murcia 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $CaCO_3$ y CH_3COOH es:

$$CaCO_3(s) + 2\ CH_3COOH(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + Ca(CH_3COO)_2(aq)$$

b) La cantidad de $CaCO_3$ contenido en la cáscara del huevo es:

$$90\ \text{g huevo} \cdot \frac{15\ \text{g cáscara}}{100\ \text{g huevo}} \cdot \frac{94\ \text{g } CaCO_3}{100\ \text{g cáscara}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CaCO_3}{100{,}1\ \text{g } CaCO_3} = 0{,}13\ \text{mol } CaCO_3$$

Relacionando $CaCO_3$ con CH_3COOH:

$$0{,}13\ \text{mol } CaCO_3 \cdot \frac{2\ \text{mol } CH_3COOH}{1\ \text{mol } CaCO_3} = 0{,}26\ \text{mol } CH_3COOH$$

c) Relacionando CH_3COOH con vinagre:

$$0{,}26\ \text{mol } CH_3COOH \cdot \frac{60{,}0\ \text{g } CH_3COOH}{1\ \text{mol } CH_3COOH} \cdot \frac{100\ \text{g vinagre}}{8{,}0\ \text{g } CH_3COOH} = 1{,}9 \cdot 10^2\ \text{g vinagre}$$

El volumen de vinagre es:

$$1{,}9 \cdot 10^2\ \text{g vinagre} \cdot \frac{1\ \text{kg vinagre}}{10^3\ \text{g vinagre}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ \text{vinagre}}{1.010\ \text{kg vinagre}} \cdot \frac{10^3\ \text{L vinagre}}{1\ \text{m}^3\ \text{vinagre}} = 0{,}19\ \text{L vinagre}$$

4.114. La reacción de amoniaco (g) con dióxido de carbono (g) produce urea, $(NH_2)_2CO(s)$, y agua (l). Si en el proceso de obtención se hacen reaccionar 450 g de amoniaco con 800 g de dióxido de carbono:
a) Escriba la reacción ajustada.
b) ¿Cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante?
c) Calcule la masa de urea que se formará.
d) ¿Qué masa de reactivo quedará sin reaccionar? ¿Qué volumen ocupará el reactivo en exceso, medido a la presión de 700 mmHg y 30 °C?

(Castilla y León 2012)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre CO_2 y NH_3 es:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightarrow (NH_2)_2CO(s) + H_2O(l)$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 450\ \text{g NH}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 26{,}4\ \text{mol NH}_3 \\[2ex] 800\ \text{g CO}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} = 18{,}2\ \text{mol CO}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{26{,}4\ \text{mol NH}_3}{18{,}2\ \text{mol CO}_2} = 1{,}5$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda CO_2 sin reaccionar, por lo que el NH_3 es el reactivo limitante que determina la cantidad de $(NH_2)_2CO$ que se obtiene.

c) Relacionando NH_3 con $(NH_2)_2CO$:

$$26{,}4\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}}{2\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g (NH}_2)_2\text{CO}}{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}} = 792\ \text{g (NH}_2)_2\text{CO}$$

d) Relacionando NH_3 con CO_2:

$$26{,}4\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{2\ \text{mol NH}_3} = 13{,}2\ \text{mol CO}_2\ \text{(reaccionado)}$$

La cantidad que queda sin reaccionar es:

$$18{,}2\ \text{mol CO}_2\ \text{(inicial)} - 13{,}2\ \text{mol CO}_2\ \text{(reaccionado)} = 5{,}00\ \text{mol CO}_2\ \text{(exceso)}$$

$$5{,}00\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 220\ \text{g CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO_2 sobrante es:

$$V = \frac{(5{,}00\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}}{700\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 135\ \text{L CO}_2$$

(Problema similar al propuesto en Sevilla 2007).

4.115. Cierta central térmica utiliza carbón (lignito) como combustible y transforma su energía química en energía eléctrica. Si una de sus calderas consume en una hora 1.000 kg de lignito, el cual tiene una riqueza en carbono del 80,0 %.
a) Calcule los litros de aire, medidos a 800 mmHg y 100 °C, que son necesarios para quemar esa cantidad de carbón.
b) El lignito utilizado contiene el 7,00 % de S, cuya combustión produce otro gas muy contaminante, dióxido de azufre (responsable de la lluvia ácida). Calcule la cantidad en kg de dióxido de azufre que se produce en la combustión de los 1.000 kg de lignito, si el rendimiento de la conversión de azufre a SO_2 es del 70,0 %.
(Dato. El aire contiene un 21,0 % en volumen de oxígeno)

(Preselección Valencia 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del C es:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Relacionando carbón y O_2:

$$1.000\ \text{kg lignito} \cdot \frac{10^3\ \text{g lignito}}{1\ \text{kg lignito}} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g C}}{100\ \text{g lignito}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol C}} = 6{,}67 \cdot 10^4\ \text{mol O}_2$$

Relacionando O_2 y aire:

$$6{,}67\cdot10^4 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21{,}0 \text{ L } O_2} = 3{,}17\cdot10^5 \text{ mol aire}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el aire es:

$$V = \frac{(3{,}17\cdot10^5 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15) \text{ K}}{800 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 9{,}22\cdot10^6 \text{ L aire}$$

b) La ecuación química correspondiente a la combustión del S es:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

Relacionando carbón con S y SO_2:

$$1.000 \text{ kg lignito} \cdot \frac{10^3 \text{ g lignito}}{1 \text{ kg lignito}} \cdot \frac{7{,}00 \text{ g S}}{100 \text{ g lignito}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}1 \text{ g S}} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} = 2{,}19\cdot10^3 \text{ mol } SO_2$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 70,0 %:

$$2{,}19\cdot10^3 \text{ mol } SO_{2\,(\text{teórico})} \cdot \frac{70{,}0 \text{ mol } SO_{2\,(\text{real})}}{100 \text{ mol } SO_{2\,(\text{teórico})}} \cdot \frac{64{,}1 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} \cdot \frac{1 \text{ kg } SO_2}{10^3 \text{ g } SO_2} = 140 \text{ kg } SO_2$$

4.116. En la industria electroquímica de obtención de cloro, se usa como materia prima salmuera (disolución concentrada de cloruro de sodio en agua). Desde el punto de vista estequiométrico, la reacción que representa el proceso es la siguiente:

$$2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq) + Cl_2(g) + H_2(g)$$

45,0 kg de NaCl de pureza 83,0 % (en peso) se disuelven en la cantidad adecuada de agua para obtener la salmuera que se debe tratar. Como resultado del proceso se obtienen 35,73 L de disolución de NaOH cuya riqueza es del 36,0 % en peso y densidad 1,39 kg L^{-1}.

Determine:

a) La masa de NaOH obtenida, en kg.

b) El volumen de cloro obtenido, en litros, medido a 25 °C y 1 atm.

c) El rendimiento del proceso.

(Preselección Valencia 2012)

a) La masa de NaOH obtenida es:

$$35{,}73 \text{ L NaOH } 36{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}39 \text{ kg NaOH } 36{,}0\ \%}{1 \text{ L NaOH } 36{,}0\ \%} \cdot \frac{36{,}0 \text{ kg NaOH}}{100 \text{ kg NaOH } 36{,}0\ \%} = 17{,}9 \text{ kg NaOH}$$

b) Relacionando NaOH con Cl_2:

$$17{,}9 \text{ kg NaOH} \cdot \frac{10^3 \text{ g NaOH}}{1 \text{ kg NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40{,}0 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{2 \text{ mol NaOH}} = 224 \text{ mol } Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(224 \text{ mol } Cl_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 5{,}48\cdot10^3 \text{ L } Cl_2$$

c) Para calcular el rendimiento del proceso es necesaria calcular previamente la cantidad de NaOH que se debería haber obtenido a partir de la salmuera:

$$45{,}0 \text{ kg NaCl } 83\ \% \cdot \frac{83{,}0 \text{ kg NaCl}}{100 \text{ kg NaCl } 83{,}0\ \%} \cdot \frac{10^3 \text{ g NaCl}}{1 \text{ kg NaCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58{,}5 \text{ g NaCl}} = 638 \text{ mol NaCl}$$

Relacionando NaCl con NaOH:

$$638 \text{ mol NaCl} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{2 \text{ mol NaCl}} \cdot \frac{40{,}0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ kg NaOH}}{10^3 \text{ g NaOH}} = 25{,}5 \text{ kg NaOH}$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{17{,}9 \text{ kg NaOH (real)}}{25{,}5 \text{ kg NaOH (teórico)}} \cdot 100 = 70{,}2\ \%$$

4.117. La piedra caliza es una materia prima mineral que está constituida mayoritariamente por la sustancia química denominada carbonato de calcio.
En la mayor parte de los casos, la caliza se extrae de canteras mediante voladuras industriales, es decir, mediante la acción mecánica derivada de la detonación de productos químicos explosivos. Una vez recogida y triturada mecánicamente, la caliza se somete a calcinación mediante tratamiento por encima de 400 °C, al final del cual toda la caliza se ha transformado en un producto denominado cal viva, químicamente constituida por óxido de calcio.
Una de las aplicaciones de la cal viva es la neutralización de aguas residuales ácidas al objeto de lograr un pH cercano a 7 y reducir el impacto ambiental y permitir la aplicación de posteriores tratamientos de depuración biológica.
En un proceso industrial se generan aguas residuales que contienen 100 mg L^{-1} de ácido nítrico y 200 mg L^{-1} de ácido sulfúrico. En la neutralización de dichas aguas se emplea cal viva procedente de la calcinación de piedra caliza con prácticamente 100 % de riqueza en carbonato de calcio.
a) Escriba y ajuste las reacciones químicas que se producen en el proceso de calcinación y en el proceso de neutralización de aguas con ácido sulfúrico y ácido nítrico.
b) Calcule la cantidad diaria de piedra caliza (en mol y kg) necesaria para neutralizar 10,0 m^3 de aguas residuales que se producen por día en el proceso industrial.
c) Calcule el volumen de dióxido de carbono (en condiciones normales de presión y temperatura) emitido por día en el proceso de calcinación de la caliza calculada en el punto b).

(País Vasco 2012)

a) La ecuación química ajustada correspondiente al proceso de calcinación es:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a los procesos de neutralización de los dos ácidos con CaO son, respectivamente:

$$CaO(s) + 2\ HNO_3(aq) \rightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + H_2O(l)$$

$$CaO(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l)$$

b) La cantidad de cal viva necesaria para neutralizar el HNO_3 es:

$$10{,}0\ m^3 \text{ agua} \cdot \frac{10^3 \text{ L agua}}{1\ m^3 \text{ agua}} \cdot \frac{100 \text{ mg } HNO_3}{1 \text{ L agua}} \cdot \frac{1 \text{ g } HNO_3}{10^3 \text{ mg } HNO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{63{,}0 \text{ g } HNO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ mol } HNO_3} = 7{,}94 \text{ mol CaO}$$

La cantidad de cal viva necesaria para neutralizar el H_2SO_4 es:

$$10{,}0\ m^3 \text{ agua} \cdot \frac{10^3 \text{ L agua}}{1\ m^3 \text{ agua}} \cdot \frac{200 \text{ mg } H_2SO_4}{1 \text{ L agua}} \cdot \frac{1 \text{ g } H_2SO_4}{10^3 \text{ mg } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 20{,}4 \text{ mol CaO}$$

La cantidad total consumida de CaO es:

$$(7{,}94 + 20{,}4) \text{ mol CaO} = 28{,}3 \text{ mol CaO}$$

Relacionando CaO y $CaCO_3$:

$$28{,}3 \text{ mol CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol CaO}} = 28{,}3 \text{ mol } CaCO_3$$

La masa correspondiente es:

$$28{,}3 \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{100{,}1 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3} \cdot \frac{1 \text{ kg } CaCO_3}{10^3 \text{ g } CaCO_3} = 2{,}83 \text{ kg } CaCO_3$$

c) Relacionando CaO con CO_2:

$$28{,}3\ \text{mol CaO} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaO}} = 28{,}3\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(28{,}3\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 7{,}73 \cdot 10^3\ \text{L CO}_2$$

4.118. En las formulaciones químicas de fuegos artificiales, una de las sustancias químicas que intervienen usualmente es el clorato de potasio, que se descompone por calentamiento produciendo oxígeno molecular que reacciona con otras sustancias químicas combustibles y reductoras para obtener efectos de luz y sonido. En el mismo proceso de generación de oxígeno se forma cloruro de potasio.
Este mismo proceso de producción de oxígeno se puede realizar utilizando perclorato de potasio y también con clorato de sodio, teniendo lugar reacciones similares.
Se pide:
a) Escriba y ajuste las reacciones de descomposición, y calcule los litros de oxígeno molecular, O_2, en condiciones normales de presión y temperatura, que se producen al descomponerse 500 g de cada una de las siguientes sustancias:
a1) clorato de potasio
a2) perclorato de potasio
a3) clorato de sodio
b) En los mismos tres casos, suponiendo que la descomposición y producción de oxígeno se produce en el interior de una carcasa pirotécnica de 1 L de volumen útil, estime la presión de oxígeno que se produce dentro de la carcasa, tras el calentamiento y descomposición de cada una de dichas sustancias químicas, si se alcanza una temperatura de 1.200 °C.
Considere despreciable el volumen ocupado por los cloruros alcalinos en el interior de la carcasa.

(País Vasco 2012)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a los procesos de descomposición de las tres sustancias propuestas son, respectivamente:

$$2\ \text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\ \text{KCl}(\text{s}) + 3\ \text{O}_2(\text{g})$$

$$\text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{s}) + 2\ \text{O}_2(\text{g})$$

$$2\ \text{NaClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\ \text{NaCl}(\text{s}) + 3\ \text{O}_2(\text{g})$$

La cantidad de O_2 que se obtiene a partir de cada sustancia y el volumen que ocupa considerando comportamiento ideal es:

a1) Relacionando $KClO_3$ con O_2:

$$500\ \text{g KClO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol KClO}_3}{122{,}6\ \text{g KClO}_3} \cdot \frac{3\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol KClO}_3} = 6{,}12\ \text{mol O}_2$$

$$V = \frac{(6{,}12\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 137\ \text{L O}_2$$

a2) Relacionando $KClO_4$ con O_2:

$$500\ \text{g KClO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol KClO}_4}{138{,}6\ \text{g KClO}_4} \cdot \frac{2\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol KClO}_4} = 7{,}22\ \text{mol O}_2$$

$$V = \frac{(7{,}22\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 62\ \text{L O}_2$$

a3) Relacionando $NaClO_3$ con O_2:

$$500\ \text{g NaClO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NaClO}_3}{106{,}5\ \text{g NaClO}_3} \cdot \frac{3\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol NaClO}_3} = 7{,}04\ \text{mol O}_2$$

$$V = \frac{(7{,}04\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 158\ \text{L O}_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce en el interior de la carcasa el O_2 que se obtiene a partir de cada sustancia es:

b1) $KClO_3$

$$p_{O_2} = \frac{(6{,}12\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.200 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 739\ \text{atm}$$

b2) $KClO_4$

$$p_{O_2} = \frac{(7{,}22\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.200 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 872\ \text{atm}$$

b3) $NaClO_3$

$$p_{O_2} = \frac{(7{,}04\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.200 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 851\ \text{atm}$$

4.119. Cada año se producen millones de toneladas de urea, $CO(NH_2)_2$, utilizadas como fertilizante. La reacción (ajustada) que se emplea es:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

a) Si se forman 23,85 g de urea por mol de NH_3 que reacciona, determine el rendimiento de esta reacción.
b) Si se dispone de un kg de amoniaco y un kg de dióxido de carbono, determine la masa, en gramos, de urea que se obtendrá teniendo en cuenta el rendimiento determinado en el apartado anterior.

(Preselección Valencia 2013)

a) Relacionando NH_3 y $CO(NH_2)_2$ se calcula la cantidad de urea que se debía de haber obtenido:

$$1\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CO(NH}_2)_2}{2\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g CO(NH}_2)_2}{1\ \text{mol CO(NH}_2)_2} = 30{,}0\ \text{g CO(NH}_2)_2$$

El rendimiento de proceso es:

$$\eta = \frac{23{,}85\ \text{g CO(NH}_2)_2\ \text{(real)}}{30{,}0\ \text{g CO(NH}_2)_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 79{,}5\ \%$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}00\ \text{kg NH}_3 \cdot \dfrac{10^3\ \text{g NH}_3}{1\ \text{kg NH}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 58{,}8\ \text{mol NH}_3 \\ \\ 1{,}00\ \text{kg CO}_2 \cdot \dfrac{10^3\ \text{g CO}_2}{1\ \text{kg CO}_2} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} = 22{,}7\ \text{mol CO}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{58{,}8\ \text{mol NH}_3}{22{,}7\ \text{mol CO}_2} = 2{,}59$$

como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que queda NH_3 sin reaccionar, por lo que el CO_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de $CO(NH_2)_2$ que se obtiene.

Relacionando CO_2 con $CO(NH_2)_2$:

$$22{,}7\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g (NH}_2)_2\text{CO}}{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}} \cdot \frac{1\ \text{kg (NH}_2)_2\text{CO}}{10^3\ \text{g (NH}_2)_2\text{CO}} = 1{,}36\ \text{kg (NH}_2)_2\text{CO}$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 79,5 %:

$$1{,}36\ \text{kg (NH}_2)_2\text{CO} \cdot \frac{79{,}5\ \text{kg CO(NH}_2)_2\ \text{(real)}}{100\ \text{kg CO(NH}_2)_2\ \text{(teórico)}} = 1{,}08\ \text{kg (NH}_2)_2\text{CO}$$

4.120. La pirita es un mineral, utilizado en la obtención de sulfúrico, cuyo componente mayoritario es el disulfuro de hierro, FeS_2. La tostación de la pirita (calentamiento en presencia de oxígeno) da lugar a óxido de hierro(III) y dióxido de azufre:

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g)$$

a) Calcule la pureza de cierta muestra de pirita si la tostación de 5,765 g produce 3,188 g de óxido de hierro(III).

b) El dióxido de azufre obtenido se utiliza para la síntesis del ácido sulfúrico de acuerdo con la reacción:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(l)$$

Calcule el volumen de aire medido a 10 °C y 810 mmHg necesario para producir 1 tonelada de ácido sulfúrico si el rendimiento total es del 80,0 %.

(Dato. Composición del aire (en volumen): 21,0 % O_2 y 79,0 % N_2)

(Preselección Valencia 2013)

a) Relacionando Fe_2O_3 con FeS_2 y con pirita se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{3{,}188\ g\ Fe_2O_3}{5{,}765\ g\ pirita} \cdot \frac{1\ mol\ Fe_2O_3}{159{,}6\ g\ Fe_2O_3} \cdot \frac{4\ mol\ FeS_2}{2\ mol\ Fe_2O_3} \cdot \frac{120{,}0\ g\ FeS_2}{1\ mol\ FeS_2} \cdot 100 = 83{,}16\ \%\ FeS_2$$

b) Relacionando H_2SO_4 con O_2 y teniendo en cuenta un rendimiento del 80,0 %:

$$x\ mol\ O_2\ (teórico) \cdot \frac{2\ mol\ H_2SO_4}{1\ mol\ O_2} \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot \frac{80{,}0\ g\ H_2SO_4\ (real)}{100\ g\ H_2SO_4\ (teórico)} \cdot \frac{1\ t\ H_2SO_4}{10^6\ g\ H_2SO_4} = 1{,}00\ t\ H_2SO_4$$

Se obtiene, $x = 6{,}37 \cdot 10^3$ mol O_2.

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el O_2 consumido es:

$$V = \frac{(6{,}37 \cdot 10^3\ mol\ O_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (10 + 273{,}15)\ K}{810\ mmHg} \cdot \frac{760\ mmHg}{1\ atm} = 1{,}39 \cdot 10^5\ L\ O_2$$

Relacionando O_2 con aire:

$$1{,}39 \cdot 10^5\ L\ O_2 \cdot \frac{100\ L\ aire}{21{,}0\ L\ O_2} = 6{,}61 \cdot 10^5\ L\ aire$$

4.121. Cuando se pasa una corriente de aire sobre metano $CH_4(g)$, se obtiene dióxido de carbono (g) y agua líquida. En un experimento se parte de 5,6 g de CH_4 y se hacen pasar 153 L de aire (20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno) medidos a 1 atm y 100 °C.

a) Calcule el volumen de dióxido de carbono que se obtendrá a 1 atm y 100 °C.

b) ¿Qué masa de oxígeno quedará sin reaccionar?

c) Si el volumen de dióxido de carbono recogido ha sido de 7,0 L, a 1 atm y 100 °C. ¿Cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

d) Calcule el volumen de CO_2 que se obtendría si el metano tuviese una pureza del 80 %.

(Valencia 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del CH_4 es:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

De acuerdo con lo propuesto en el apartado b) el limitante de la reacción es el CH_4. Relacionando esta sustancia con CO_2:

$$5{,}6\ g\ CH_4 \cdot \frac{1\ mol\ CH_4}{16{,}0\ g\ CH_4} \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{1\ mol\ CH_4} = 0{,}35\ mol\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}35\ mol\ CO_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ K}{1\ atm} = 11\ L\ CO_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de O_2 presente en la muestra de aire inicial es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 135\ \text{L aire}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{20\ \text{L O}_2}{100\ \text{L aire}} = 1{,}0\ \text{mol O}_2$$

Relacionando CH_4 con O_2:

$$5{,}6\ \text{g CH}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_4}{16{,}0\ \text{g CH}_4} \cdot \frac{2\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol CH}_4} = 0{,}70\ \text{mol O}_2$$

La cantidad de O_2 que queda sin reaccionar es:

$$1{,}0\ \text{mol O}_2\ \text{(inicial)} - 0{,}70\ \text{mol O}_2\ \text{(gastado)} = 0{,}30\ \text{mol O}_2\ \text{(exceso)}$$

$$0{,}30\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{32{,}0\ \text{g O}_2}{1\ \text{mol O}_2} = 9{,}6\ \text{g O}_2$$

c) Relacionando las cantidades experimental y teórica se obtiene el rendimiento del proceso:

$$\eta = \frac{7{,}0\ \text{L CO}_2\ \text{(real)}}{11\ \text{L CO}_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 64\ \%$$

d) Si la muestra de CH_4 tiene una riqueza del 80 % la cantidad de CO_2 producido en la combustión también será el 80 % del que se calcula en el apartado a):

$$5{,}6\ \text{g mezcla} \cdot \frac{80\ \text{g CH}_4}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_4}{16{,}0\ \text{g CH}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CH}_4} = 0{,}28\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}28\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 8{,}6\ \text{L CO}_2$$

4.122. El cloro se prepara por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio, obteniendo como productos, además del cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno.
a) Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.
b) Si el hidrógeno y el cloro se recogen de forma separada a 8 atm y 20 °C, ¿qué volumen de cada uno de los gases se obtendrá a partir de 1,5 kg de cloruro de sodio de riqueza 90 %?
c) Si ambos gases (hidrógeno y cloro) se introducen dentro de un recipiente de 15 L a 25 °C, determine las presiones parciales de cada uno de los gases, así como la presión total dentro del recipiente.

(Baleares 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la electrólisis del NaCl(aq) es:

$$2\ \text{NaCl(aq)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\ \text{NaOH(aq)} + \text{Cl}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

b) La cantidad de NaOH que se electroliza es:

$$1{,}5\ \text{kg NaOH 90 \%} \cdot \frac{90\ \text{kg NaOH}}{100\ \text{kg NaOH 90 \%}} \cdot \frac{10^3\ \text{g NaOH}}{1\ \text{kg NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} = 34\ \text{mol NaOH}$$

Relacionando NaOH con ambos gases:

$$34\ \text{mol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}_2}{2\ \text{mol NaOH}} = 17\ \text{mol Cl}_2$$

$$34\ \text{mol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol NaOH}} = 17\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por cada uno de los gases es el mismo ya que existe el mismo número de moles de ambos:

$$V = \frac{(17\ \text{mol gas}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{8\ \text{atm}} = 51\ \text{L gas}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial ejercida por cada uno de los gases es la misma ya que existe el mismo número de moles de ambos:

$$p = \frac{(17\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{15\ \text{L}} = 28\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla gaseosa será de 56 atm, exactamente el doble del valor obtenido anteriormente ya que ambas presiones parciales son idénticas.

4.123. Casi un 90 % de la producción mundial de cobre se realiza a partir de procesos pirometalúrgicos sobre metales que contienen sulfuros de cobre. Estos procesos pirometalúrgicos consisten en la obtención de cobre, al tratar los sulfuros con una corriente de aire, rica en oxígeno a altas temperaturas.
El cobre está presente en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales sulfurados como la calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4) y calcosina (Cu_2S). Una multinacional minera está estudiando la posibilidad de explotar un yacimiento a cielo abierto de calcopirita en Australia, o un yacimiento a cielo abierto de calcosina en Canadá.
Al laboratorio central de la compañía minera han sido enviadas muestras de ambas localizaciones, por un lado se han recibido 190 kg de roca que contiene mineral de calcopirita y por el otro se han recibido 180 kg de roca que contiene mineral de calcosina.
Tras el proceso de tostación realizado en el horno piloto del laboratorio se han obtenido que la calcopirita posee una pureza en cobre del 0,050 %, sin embargo se han perdido los resultados de la calcosina. Teniendo en cuenta que del horno se recuperaron 36 g de cobre puro a partir de los 100 kg de calcosina, conteste a las siguientes cuestiones:
a) Escriba la ecuación química del proceso de tostación de la calcosina.
b) Ajuste la ecuación química del proceso de tostación de la calcosina.
c) Calcule la pureza expresada en porcentaje en peso de cobre de la muestra de calcosina, introducida en el horno.
d) ¿Qué cantidad de aire, enriquecido en oxígeno, en c.n. y composición (25 % O_2 y 75 % N_2) es necesario para llevar a cabo la tostación de 100 kg de calcosina?
e) ¿Qué cantidad de ácido sulfúrico 3,0 M se puede producir a partir del proceso de tostación de 100 kg de calcosina?
f) ¿Cuál de las dos muestras de roca contiene mayor porcentaje en peso de mineral?
g) ¿Qué yacimiento interesa explotar a la compañía desde el punto de vista de la cantidad de cobre por tonelada de material?

(Galicia 2013)

a-b) La ecuación química ajustada correspondiente a la tostación de la calcosina es:

$$Cu_2S(g) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + 2\ Cu(s)$$

c) Relacionando la cantidad de calcosina con la de cobre se obtiene la riqueza del mineral:

$$100\ \text{kg mineral} \cdot \frac{10^3\ \text{g mineral}}{1\ \text{kg mineral}} \cdot \frac{x\ \text{g Cu}}{100\ \text{g mineral}} = 36\ \text{g Cu} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}036\ \%\ \text{Cu}$$

d) Suponiendo que durante la tostación solo reacciona con O_2 el Cu_2S contenido en la calcosina que según se ha calculado tiene una riqueza del 0,036 %:

$$100\ \text{kg mineral} \cdot \frac{10^3\ \text{g mineral}}{1\ \text{kg mineral}} \cdot \frac{0{,}036\ \text{g Cu}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}_2\text{S}}{2\ \text{mol Cu}} = 0{,}28\ \text{mol Cu}_2\text{S}$$

Relacionando Cu_2S con O_2 y suponiendo que el contenido de este en el aire enriquecido está expresado como porcentaje en masa:

$$0{,}28\ \text{mol Cu}_2\text{S} \cdot \frac{1\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol Cu}_2\text{S}} \cdot \frac{32{,}0\ \text{g O}_2}{1\ \text{mol O}_2} \cdot \frac{100\ \text{g aire}}{25\ \text{g O}_2} = 36\ \text{g aire}$$

e) Suponiendo que todo el azufre contenido en la calcosina se transforma en H_2SO_4 y este en disolución 3,0 M:

$$0{,}28\ \text{mol}\ Cu_2S \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol S}} \cdot \frac{1\ \text{L}\ H_2SO_4\ 3{,}0\ \text{M}}{3{,}0\ \text{mol}\ H_2SO_4} = 0{,}093\ \text{L}\ H_2SO_4\ 3\ \text{M}$$

f) A partir de la cantidad de cobre de cada mineral se puede calcular la riqueza de cada compuesto:

▪ Riqueza de la calcopirita ($CuFeS_2$)

$$\frac{0{,}050\ \text{g Cu}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CuFeS_2}{1\ \text{mol Cu}} \cdot \frac{183{,}5\ \text{g}\ CuFeS_2}{1\ \text{mol}\ CuFeS_2} \cdot 100 = 0{,}14\ \%\ CuFeS_2$$

▪ Riqueza de la calcosina (Cu_2S)

$$\frac{0{,}036\ \text{g Cu}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cu_2S}{2\ \text{mol Cu}} \cdot \frac{159{,}1\ \text{g}\ Cu_2S}{1\ \text{mol}\ Cu_2S} \cdot 100 = 0{,}045\ \%\ Cu_2S$$

La muestra de roca que contiene calcopirita es la más rica en mineral.

g) El yacimiento de calcopirita de Australia es más rico en cobre (0,050 %) que el de calcosina de Canadá (0,036 %).

4.124. ¿Qué masa de agua se obtiene en la combustión de 100 m³ de propano, medidos en condiciones estándar (1 atm y 25 °C)?
Si se alcanza la temperatura de 600 °C y se supone la presión de 1 atm, ¿qué volumen de dióxido de carbono se produce en la combustión?

(Cantabria 2013)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del propano, C_3H_8, es:

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

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que se queman es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 100\ \text{m}^3}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} = 4{,}09 \cdot 10^3\ \text{mol}\ C_3H_8$$

Relacionando C_3H_8 con H_2O:

$$4{,}09 \cdot 10^3\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{4\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{kg}\ H_2O}{10^3\ \text{g}\ H_2O} = 294\ \text{kg}\ H_2O$$

Relacionando C_3H_8 con CO_2:

$$4{,}09 \cdot 10^3\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{3\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 1{,}23 \cdot 10^4\ \text{mol}\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}23 \cdot 10^4\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (600 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 8{,}81 \cdot 10^5\ \text{L}\ CO_2$$

4.125. Un método para preparar peróxido de hidrógeno consiste en calentar hidrogenosulfato de amonio para obtener persulfato de amonio que, por hidrólisis, produce nuevamente hidrogenosulfato de amonio junto con el peróxido de hidrógeno.
a) Escriba las reacciones químicas involucradas en el proceso.
b) Si se supone que cada etapa del proceso tiene un rendimiento del 98 %, calcule la cantidad de hidrogenosulfato de amonio y de agua que se necesita para obtener 50 g de disolución de H_2O_2 al 30 % en peso.
c) Determine el volumen de oxígeno, medido a 750 Torr y 27 °C, que se podría obtener a partir de la cantidad de H_2O_2 obtenido en el punto b).

(País Vasco 2013)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes al proceso de obtención de peróxido de hidrógeno son, respectivamente:

$$2\ NH_4HSO_4(s) \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8(s) + H_2(g)$$

$$(NH_4)_2S_2O_8\ (s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NH_4HSO_4(aq) + H_2O_2\ (aq)$$

b) La cantidad de H_2O_2 a producir es:

$$50\ g\ H_2O_2\ 30\ \% \cdot \frac{30\ g\ H_2O_2}{100\ g\ H_2O_2\ 30\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ H_2O_2}{34{,}0\ g\ H_2O_2} = 0{,}44\ mol\ H_2O_2$$

Relacionando H_2O_2 con H_2O teniendo en cuenta un rendimiento del 98 %:

$$x\ g\ H_2O \cdot \frac{98\ g\ H_2O\ (real)}{100\ g\ H_2O\ (teórico)} \cdot \frac{1\ mol\ H_2O}{18{,}0\ g\ H_2O} \cdot \frac{1\ mol\ H_2O_2}{2\ mol\ H_2O} = 0{,}44\ mol\ H_2O_2$$

Se obtiene, $x = 19\ g\ H_2O$.

Relacionando H_2O_2 con $(NH_4)_2S_2O_8$

$$0{,}44\ mol\ H_2O_2 \cdot \frac{1\ mol\ (NH_4)_2S_2O_8}{1\ mol\ H_2O_2} = 0{,}44\ mol\ (NH_4)_2S_2O_8$$

Relacionando $(NH_4)_2S_2O_8$ con NH_4HSO_4 teniendo en cuenta un rendimiento del 98 %:

$$x\ g\ NH_4HSO_4 \cdot \frac{98\ g\ NH_4HSO_4\ (real)}{100\ g\ NH_4HSO_4\ (teórico)} \cdot \frac{1\ mol\ NH_4HSO_4}{115{,}1\ g\ NH_4HSO_4} \cdot \frac{1\ mol\ (NH_4)_2S_2O_8}{2\ mol\ NH_4HSO_4} = 0{,}44\ mol\ (NH_4)_2S_2O_8$$

Se obtiene, $x = 103\ g\ NH_4HSO_4$.

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno es:

$$2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Relacionando H_2O_2 con O_2

$$0{,}44\ mol\ H_2O_2 \cdot \frac{1\ mol\ O_2}{2\ mol\ H_2O_2} = 0{,}22\ mol\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}22\ mol\ O_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ K}{750\ Torr} \cdot \frac{760\ Torr}{1\ atm} = 5{,}5\ L\ O_2$$

8.126. Una muestra de 30 g un ácido orgánico insaturado se quema en exceso de oxígeno produciéndose 66 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua. Además, 30,24 g del citado compuesto orgánico disueltos en 0,750 L de agua producen un descenso crioscópico de 0,750 °C. Sabiendo que $k_f = 1{,}86$ °C mol^{-1}, calcule:
a) Las fórmulas empírica y molecular del compuesto orgánico.
b) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono en dicho ácido?
c) Si en el proceso de combustión del ácido orgánico se producen 10 L de dióxido de carbono medidos a 800 Torr y 60 °C, ¿cuál será el rendimiento de la reacción?

(Extremadura 2013)

Para facilitar los cálculos y evitar problemas con redondeos es preferible determinar previamente la masa molar de la sustancia. Esta puede obtenerse a partir de la expresión que relaciona la variación de temperatura de congelación de la disolución con la concentración molal de la misma, $\Delta T = k_f\ m$.

La masa molar de la sustancia X es:

$$0{,}750\ °C = 1{,}86\ \frac{°C \cdot kg}{mol} \cdot \frac{30{,}24\ g\ X}{0{,}750\ L\ H_2O} \cdot \frac{1\ L\ H_2O}{1{,}00\ kg\ H_2O} \cdot \frac{1\ mol\ X}{M\ g\ X} \quad \rightarrow \quad M = 100\ g\ mol^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan los moles de átomos de cada elemento con la masa molar del compuesto X:

- El C se determina en forma de CO_2:

$$\frac{66\ \text{g}\ CO_2}{30\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 5\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H se determina en forma de H_2O:

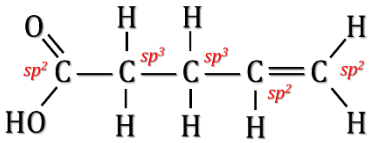
$$\frac{21{,}6\ \text{g}\ H_2O}{30\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- El O se determina por diferencia.

$$\frac{100\ \text{g X} - \left(5\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(8\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera del ácido X es $C_5H_8O_2$. Como esta fórmula no se puede simplificar, la fórmula empírica o sencilla es la misma.

Como se trata de un ácido insaturado debe poseer un doble enlace entre átomos de carbono, por lo que un posible isómero del mismo puede ser:



Como se puede observar, los átomos de carbono con doble enlace tienen hibridación sp^2, mientras que la hibridación es sp^3 para los que tienen enlaces sencillos.

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del ácido es:

$$C_5H_8O_2(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

Relacionando el ácido con CO_2:

$$30\ \text{g}\ C_5H_8O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_5H_8O_2}{100\ \text{g}\ C_5H_8O_2} \cdot \frac{5\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_5H_8O_2} = 1{,}5\ \text{mol}\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}5\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (60 + 273{,}15)\ \text{K}}{800\ \text{Torr}} \cdot \frac{760\ \text{Torr}}{1\ \text{atm}} = 39\ \text{L}\ CO_2$$

Relacionando esta cantidad con la obtenida experimentalmente se obtiene el rendimiento del proceso:

$$\eta = \frac{10\ \text{L}\ CO_2\ \text{(real)}}{39\ \text{L}\ CO_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 26\ \%$$

4.127. Una muestra de 1,000 g contiene KNO_3 y K_2SO_4. Para analizar el porcentaje de nitrato se trata la muestra con ácido sulfúrico concentrado en presencia de mercurio, midiendo el volumen de NO producido de acuerdo con la reacción que muestra la siguiente ecuación química:

$$2\ KNO_3(s) + 4\ H_2SO_4(aq) + 3\ Hg(l) \rightarrow K_2SO_4(aq) + 4\ H_2O(l) + 2\ NO(g)$$

y se obtienen 37,50 mL de NO a 23 °C y 732 mmHg. ¿Cuál es el porcentaje de nitrato de potasio en la muestra?

b) ¿Cuántos gramos de mezcla que contiene KNO_3 y K_2SO_4 hay que tomar para preparar 1.000 L de una disolución que contenga 10 mg/L de potasio.

(Córdoba 2013)

a) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de NO es:

$$n = \frac{732\ \text{mmHg} \cdot 37{,}50\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (23 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}49 \cdot 10^{-3}\ \text{mol NO}$$

Relacionando NO con KNO_3:

$$1{,}49 \cdot 10^{-3}\ \text{mol NO} \cdot \frac{2\ \text{mol KNO}_3}{2\ \text{mol NO}} \cdot \frac{101{,}1\ \text{g KNO}_3}{1\ \text{mol KNO}_3} = 0{,}151\ \text{g KNO}_3$$

El porcentaje de KNO_3 en la mezcla es:

$$\frac{0{,}151\ \text{g KNO}_3}{1{,}000\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 15{,}1\ \%\ \text{KNO}_3$$

El resto, 84,9 % corresponde al K_2SO_4.

b) La cantidad de potasio contenido en 100 g de muestra es:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{15{,}1\ \text{g KNO}_3}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol KNO}_3}{101{,}1\ \text{g KNO}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol K}}{1\ \text{mol KNO}_3} \cdot \dfrac{39{,}1\ \text{g K}}{1\ \text{mol K}} = 0{,}0584\ \dfrac{\text{g K}}{\text{g mezcla}} \\[2ex] \dfrac{84{,}9\ \text{g K}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol K}_2\text{SO}_4}{101{,}1\ \text{g K}_2\text{SO}_4} \cdot \dfrac{2\ \text{mol K}}{1\ \text{mol K}_2\text{SO}_4} \cdot \dfrac{39{,}1\ \text{g K}}{1\ \text{mol K}} = 0{,}381\ \dfrac{\text{g K}}{\text{g mezcla}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad 0{,}439\ \frac{\text{g K}}{\text{g mezcla}}$$

Relacionando el volumen de disolución con la muestra:

$$1.000\ \text{L disolución} \cdot \frac{10{,}0\ \text{mg K}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{g K}}{10^3\ \text{mg K}} \cdot \frac{1\ \text{g mezcla}}{0{,}439\ \text{g K}} = 22{,}8\ \text{g mezcla}$$

4.128. Una fábrica produce 1.000 t diarias de un cemento que contiene una media de 64,0 % en masa de óxido de calcio, proveniente de la descomposición de la piedra caliza (mineral rico en carbonato de calcio) empleada en la cementera. Calcule:
a) El consumo diario de piedra caliza en la cementera, si la caliza utilizada tiene una riqueza del 90,0 % en carbonato de calcio y el rendimiento del proceso de descomposición de la caliza en óxido de calcio es del 85,0 %.
b) El volumen de dióxido de carbono (en m^3) que lanzaría diariamente a la atmósfera dicha fábrica. Considere que la emisión se realiza a 200 °C y una presión de 1,3 atm.
c) Si por exigencias medioambientales, solo pudiera emitirse a la atmósfera el 40,0 % del dióxido de carbono generado, ¿qué volumen de una disolución de hidróxido de sodio 4,00 M habría que emplear diariamente para neutralizar el resto de dióxido de carbono y convertirlo en carbonato de sodio?

(Preselección Valencia 2014)

a) Como el rendimiento del proceso es del 85,0 % se calcula previamente la cantidad de cemento que se desea producir:

$$x\ \text{t cemento (teo)} \cdot \frac{85{,}0\ \text{t cemento (real)}}{100\ \text{t cemento (teo)}} = 1.000\ \text{t cemento (real)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}18 \cdot 10^3\ \text{t cemento}$$

La cantidad de CaO contenido en el cemento son:

$$1{,}18 \cdot 10^3\ \text{t cemento} \cdot \frac{64{,}0\ \text{t CaO}}{100\ \text{t cemento}} = 755\ \text{t CaO}$$

La ecuación química correspondiente a la obtención de CaO a partir de $CaCO_3$ es:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Relacionando CaO con $CaCO_3$:

$$755\ \text{t CaO} \cdot \frac{10^6\ \text{g CaO}}{1\ \text{t CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CaO}} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 1{,}35 \cdot 10^9\ \text{g CaCO}_3$$

Como se trata de una caliza con una riqueza del 90,0 % en $CaCO_3$:

$$1{,}35\cdot10^9\ \text{g CaCO}_3 \cdot \frac{100\ \text{g caliza}}{90{,}0\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{t caliza}}{10^6\ \text{g caliza}} = 1{,}50\cdot10^3\ \text{t caliza}$$

b) Relacionando cemento con CO_2:

$$1.000\ \text{t cemento} \cdot \frac{64{,}0\ \text{t CaO}}{100\ \text{t cemento}} \cdot \frac{10^6\ \text{g CaO}}{1\ \text{t CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaO}} = 1{,}14\cdot10^7\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}14\cdot10^7\ \text{mol CO}_2)\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(200+273{,}15)\ \text{K}}{1{,}3\ \text{atm}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}} = 4{,}0\cdot10^5\ \text{m}^3\ \text{CO}_2$$

c) La ecuación química correspondiente a la absorción de CO_2 con NaOH es:

$$CO_2(g) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Como solo puede emitirse a la atmósfera el 40,0 % del CO_2 producido, la cantidad del mismo a neutralizar con NaOH es:

$$1{,}14\cdot10^7\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{(100-40{,}0)\ \text{mol CO}_2\ \text{(neutralizado)}}{100\ \text{mol CO}_2\ \text{(total)}} = 6{,}84\cdot10^6\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con disolución de NaOH 4,00 M:

$$6{,}84\cdot10^6\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{L NaOH 4,00 M}}{4{,}00\ \text{mol NaOH}} = 3{,}42\cdot10^6\ \text{L NaOH 4,00 M}$$

4.129. Las máscaras de oxígeno para producir este gas en una emergencia contienen superóxido de potasio, KO_2. Este compuesto reacciona con el CO_2 y el agua del aire exhalado para dar oxígeno según la reacción:

$$4\ KO_2(s) + 2\ H_2O(g) + 4\ CO_2(g) \rightarrow 4\ KHCO_3(s) + 3\ O_2(g)$$

Una persona con una de estas máscaras exhala 12 L de aire por minuto; el porcentaje en CO_2 de este aire exhalado es del 2,78 %. ¿Cuántos gramos de KO_2 se consumen en 5,0 minutos, si la temperatura y la presión del ambiente son 20 °C y 750 mmHg?

Suponga que hay agua suficiente para que todo el CO_2 se consuma.

(Preselección Valencia 2014)

El volumen de CO_2 contenido en el aire exhalado durante los 5,0 minutos es:

$$5{,}0\ \text{min} \cdot \frac{12\ \text{L aire}}{\text{min}} \cdot \frac{2{,}78\ \text{L CO}_2}{100\ \text{L aire}} = 1{,}7\ \text{L CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{750\ \text{mmHg}\cdot(1{,}7\ \text{L CO}_2)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(20+273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 7{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con KO_2 se obtiene la masa de este que se consume en el proceso:

$$7{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{4\ \text{mol KO}_2}{4\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{71{,}1\ \text{g KO}_2}{1\ \text{mol KO}_2} = 5{,}0\ \text{g KO}_2$$

4.130. En un horno de piedra caliza se produce la reacción:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Si la conversión es del 75,0 %, se quiere saber:

a) La composición (porcentaje en masa) del sólido que se extrae del horno.

b) La masa de CO_2 que se obtiene por kg de piedra caliza ($CaCO_3$ puro) de alimentación.

(Cantabria 2014)

a) Considerando la conversión del 75,0 % es molar, quiere decir que:

$$100 \text{ mol } CaCO_3 \text{ de alimento producen } \begin{cases} 75{,}0 \text{ mol CaO (formado)} \\ 25{,}0 \text{ mol } CaCO_3 \text{ (sin reaccionar)} \end{cases}$$

La composición de esta mezcla expresada como porcentaje en masa:

$$\frac{75{,}0 \text{ mol CaO} \cdot \frac{56{,}1 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}}}{75{,}0 \text{ mol CaO} \cdot \frac{56{,}1 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} + 25{,}0 \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{100{,}1 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3}} \cdot 100 = 63{,}0 \text{ \% CaO}$$

El resto, 37,0 % es $CaCO_3$.

b) Relacionando $CaCO_3$ con CO_2:

$$1{,}00 \text{ kg } CaCO_3 \cdot \frac{10^3 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ kg } CaCO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{100{,}1 \text{ g } CaCO_3} \cdot \frac{75{,}0 \text{ mol } CaCO_3 \text{ (convertido)}}{100 \text{ mol } CaCO_3 \text{ (inicial)}} = 7{,}50 \text{ mol } CaCO_3$$

$$7{,}50 \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CaCO_3} \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 330 \text{ g } CO_2$$

4.131. Se dispone de una disolución de ácido clorhídrico del 36,0 % de riqueza y densidad 1,18 g mL^{-1}.
a) ¿Qué volumen de la misma se necesita para preparar 2,00 L de disolución 3,00 M?
b) La disolución 3,00 M se añade gota a gota a una disolución que contiene carbonato de sodio y se observa que la reacción es completa justamente cuando se han añadido 40,0 mL de ácido, ¿cuántos gramos de carbonato de sodio había en el vaso?
c) ¿Qué volumen de gas, medido en condiciones normales, se ha desprendido?
d) ¿Qué ocurrirá si ese gas se hace llegar a una disolución que contiene hidróxido de bario?

(Murcia 2014)

a) De acuerdo con el concepto de molaridad la cantidad de HCl que contiene la disolución es:

$$2{,}00 \text{ L HCl 3,00 M} \cdot \frac{3{,}00 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl 3,00 M}} \cdot \frac{36{,}5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 219 \text{ g HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 36,0 % de riqueza:

$$219 \text{ g HCl} \cdot \frac{100 \text{ g HCl 36,0 \%}}{36{,}0 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL HCl 36,0 \%}}{1{,}18 \text{ g HCl 36,0 \%}} = 516 \text{ mL HCl 36,0 \%}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Na_2CO_3 y HCl es:

$$Na_2CO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando HCl con Na_2CO_3:

$$40{,}0 \text{ mL HCl 3,00 M} \cdot \frac{3{,}00 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl 3,00 M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } Na_2CO_3}{2 \text{ mmol HCl}} = 60{,}0 \text{ mmol } Na_2CO_3$$

La masa de Na_2CO_3 que contiene la disolución es:

$$60{,}0 \text{ mmol } Na_2CO_3 \cdot \frac{106{,}0 \text{ mg } Na_2CO_3}{1 \text{ mmol } Na_2CO_3} \cdot \frac{1 \text{ g } Na_2CO_3}{10^3 \text{ mg } Na_2CO_3} = 6{,}36 \text{ g } Na_2CO_3$$

c) Relacionando HCl con CO_2:

$$40{,}0 \text{ mL HCl 3,00 M} \cdot \frac{3{,}00 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl 3,00 M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CO_2}{2 \text{ mmol HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{10^3 \text{ mmol } CO_2} = 0{,}0600 \text{ mol } CO_2$$

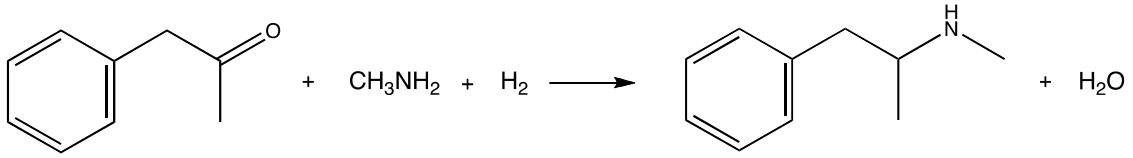
Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(0{,}0600 \text{ mol } CO_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1{,}34 \text{ L } CO_2$$

d) Se produce una reacción de neutralización entre CO_2 y $Ba(OH)_2$ al ser absorbido el gas por esta sustancia de acuerdo con la siguiente reacción química:

$$CO_2(g) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O(l)$$

4.132. En la serie de televisión *Breaking Bad*, el protagonista, Walter White, se dedica a producir metanfetamina (N-metil-1-fenilpropan-2-amina), una sustancia que se utiliza en medicina para tratar la obesidad y el trastorno de déficit de atención e hiperactividad. Es también una droga adictiva que en dosis elevadas provoca psicosis, necrosis muscular y hemorragia cerebral.
Una de las formas en las que en la serie Breaking Bad se sintetiza la metanfetamina es una aminación reductiva entre fenilacetona y metilamina. El proceso puede resumirse así:



(fenilacetona, $C_9H_{10}O$) (metilamina, CH_5N) (metanfetamina, $C_{10}H_{15}N$)

a) Si el rendimiento máximo del proceso es del 21,0 %, ¿qué masa de fenilacetona es necesaria para producir 1,00 kg de metanfetamina?
b) La metilamina es un gas incoloro con un fuerte olor a pescado y se puede adquirir en recipientes adecuadamente presurizados. Si cada recipiente tiene un volumen de 15,0 L y la presión en su interior es de 3,00 atm a temperatura ambiente (25 °C), ¿cuántos recipientes hacen falta como mínimo para producir 1,00 kg de metanfetamina, teniendo en cuenta el rendimiento máximo del proceso mencionado en el apartado a)?
Alternativamente, la metilamina se puede obtener haciendo reaccionar amoniaco, NH_3, con metanol, CH_3OH, sobre un catalizador silicoaluminato, en un proceso que también produce agua. Se desea producir 1,00 kg de metanfetamina teniendo en cuenta el rendimiento máximo mencionado en el apartado a).
c1) Ajuste la reacción de síntesis de la metilamina.
c2) Calcule el volumen de metanol (líquido puro de densidad 0,792 g mL^{-1}) y el volumen de disolución acuosa de amoníaco (del 25,0 % en masa y densidad 0,903 g mL^{-1}) que hacen falta para obtener la cantidad de metilamina necesaria (suponga que la reacción de síntesis es completa).

(Valencia 2014)

La cantidad teórica de metanfetamina a producir es:

$$1{,}00\ \text{kg}\ C_{10}H_{15}N \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_{10}H_{15}N}{1\ \text{kg}\ C_{10}H_{15}N} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N}{149{,}0\ \text{g}\ C_{10}H_{15}N} = 6{,}71\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N$$

a) Relacionando metanfetamina con fenilacetona y teniendo en cuenta un rendimiento del proceso del 21%:

$$x\ \text{g}\ C_9H_{10}O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_9H_{10}O}{134{,}0\ \text{g}\ C_9H_{10}O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N}{1\ \text{mol}\ C_9H_{10}O} \cdot \frac{21{,}0\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N\ \text{(real)}}{100\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N\ \text{(teórico)}} = 6{,}71\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N$$

Se obtiene, $x = 4{,}28 \cdot 10^3\ \text{g}\ C_9H_{10}O$

b) Teniendo en cuenta el rendimiento del apartado anterior y relacionando metanfetamina con metilamina:

$$6{,}71\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_5N}{1\ \text{mol}\ C_{10}H_{15}N} = 6{,}71\ \text{mol}\ CH_5N$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CH_5N contenidos en un recipiente es:

$$n = \frac{3{,}00\ \text{atm} \cdot 15{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}84\ \text{mol}\ CH_5N$$

Relacionando los moles necesarios de metilamina con los que contiene cada recipiente:

$$6{,}71\ \text{mol CH}_5\text{N} \cdot \frac{1\ \text{recipiente}}{1{,}84\ \text{mol CH}_5\text{N}} = 3{,}65\ \text{recipientes} \quad \rightarrow \quad 4\ \text{recipientes}$$

c1) La ecuación química ajustada correspondiente a la síntesis de la metilamina es:

$$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{OH(l)} \rightarrow \text{CH}_5\text{N(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

c2) Teniendo en cuenta el rendimiento del apartado a) y relacionando metilamina con CH_3OH:

$$6{,}71\ \text{mol CH}_5\text{N} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{1\ \text{mol CH}_5\text{N}} \cdot \frac{32{,}0\ \text{g CH}_3\text{OH}}{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1\ \text{mL CH}_3\text{OH}}{0{,}792\ \text{g CH}_3\text{OH}} = 271\ \text{mL CH}_3\text{OH}$$

Teniendo en cuenta el rendimiento del apartado a) y relacionando metilamina con NH_3:

$$6{,}71\ \text{mol CH}_5\text{N} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{mol CH}_5\text{N}} \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 114\ \text{g NH}_3$$

Como se trata de una disolución de NH_3 de riqueza 25,0 %:

$$114\ \text{g NH}_3 \cdot \frac{100\ \text{g NH}_3\ 25{,}0\ \%}{25{,}0\ \text{g NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mL NH}_3\ 25{,}0\ \%}{0{,}903\ \text{g NH}_3\ 25{,}0\ \%} = 505\ \text{mL NH}_3\ 25{,}0\ \%$$

4.133. Las lámparas antiguas de los mineros funcionaban quemando acetileno (etino) que proporciona una luz blanca brillante. El acetileno se producía al reaccionar el agua (se regulaba gota a gota) con carburo de calcio, CaC_2, según la siguiente ecuación:

$$\text{CaC}_2(\text{s}) + 2\ \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ca(OH)}_2(\text{s})$$

Calcule:

a) La masa de agua, en gramos, que se necesita para reaccionar con 50 g de carburo de calcio del 80 % de pureza.

b) El volumen de acetileno, en litros, medido a 30 °C y 740 mmHg, producido como consecuencia de la reacción anterior.

c) La masa de hidróxido de calcio, en gramos, producida como consecuencia de la reacción anterior.

(Castilla-La Mancha 2014)

a) La cantidad de CaC_2 que reacciona es:

$$50\ \text{g CaC}_2\ 80\ \% \cdot \frac{80\ \text{g CaC}_2}{100\ \text{g CaC}_2\ 80\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol CaC}_2}{64{,}1\ \text{g CaC}_2} = 0{,}63\ \text{mol CaC}_2$$

Relacionando CaC_2 con H_2O:

$$0{,}63\ \text{mol CaC}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol H}_2\text{O}}{1\ \text{mol CaC}_2} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 23\ \text{g H}_2\text{O}$$

b) Relacionando CaC_2 con C_2H_2:

$$0{,}63\ \text{mol CaC}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_2}{1\ \text{mol CaC}_2} = 0{,}63\ \text{mol C}_2\text{H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(0{,}63\ \text{mol C}_2\text{H}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}}{740\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 16\ \text{L C}_2\text{H}_2$$

c) Relacionando CaC_2 con $Ca(OH)_2$:

$$0{,}63\ \text{mol CaC}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Ca(OH)}_2}{1\ \text{mol CaC}_2} \cdot \frac{74{,}1\ \text{g Ca(OH)}_2}{1\ \text{mol Ca(OH)}_2} = 47\ \text{g Ca(OH)}_2$$

4.134. Los automóviles que funcionan con motor de gasolina tienen que operar en condiciones estequiométricas de oxígeno, de modo que el catalizador situado en la corriente de salida de los gases del motor pueda operar adecuadamente. La gasolina ($\rho = 680$ g L^{-1}) se mezcla con aire y se inyecta al motor, donde tiene lugar la reacción de combustión. Aunque la gasolina es una mezcla de componentes, se puede suponer, para los cálculos, que se trata de isooctano, $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2CH_2CH_3$.
a) Escriba y ajuste la reacción de combustión ideal descrita.
b) Determine el volumen de oxígeno, en condiciones normales, necesario para quemar 1,00 L de gasolina.
c) Dado que el automóvil no lleva un depósito de oxígeno, sino que lo toma del aire, determine el volumen de aire, medido en condiciones normales, que sería necesario alimentar al motor para quemar 1,00 L de gasolina (el aire contiene 21,0 % en volumen de O_2).
d) En las revistas del motor, es habitual hablar de la relación aire/combustible. Se refiere al cociente, en peso, entre el aire y el combustible alimentado al motor. ¿Cuánto valdría este parámetro para el motor de gasolina operando en condiciones estequiométricas?
e) Si el manual de un coche de gasolina dice que consume 8,7 L a los 100 km, circulando a 90 km/h. ¿Cuántos gramos de CO_2 emitirá por km recorrido?
(Dato. Densidad del aire en condiciones normales = 1,29 g L^{-1}).

(País Vasco 2014)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del isooctano es:

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$$

b) Relacionando gasolina (C_8H_{18}) con O_2:

$$1{,}00\ \text{L}\ C_8H_{18} \cdot \frac{680\ \text{g}\ C_8H_{18}}{1\ \text{L}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}}{114{,}0\ \text{g}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{25\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 74{,}6\ \text{mol}\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(74{,}6\ \text{mol}\ O_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (273{,}15\ \text{K})}{1\ \text{atm}} = 1{,}67 \cdot 10^3\ \text{L}\ O_2$$

c) Relacionando O_2 con aire:

$$1{,}67 \cdot 10^3\ \text{L}\ O_2 \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21{,}0\ \text{L}\ O_2} = 7{,}96 \cdot 10^3\ \text{L aire}$$

d) Relacionando aire con gasolina (C_8H_{18}):

$$\frac{7{,}96 \cdot 10^3\ \text{L aire}}{680\ \text{g gasolina}} \cdot \frac{1{,}29\ \text{g aire}}{1\ \text{L aire}} = 15{,}1\ \frac{\text{g aire}}{\text{g gasolina}}$$

e) Relacionando C_8H_{18} con CO_2:

$$\frac{8{,}7\ \text{L}\ C_8H_{18}}{100\ \text{km}} \cdot \frac{680\ \text{g}\ C_8H_{18}}{1\ \text{L}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}}{114{,}0\ \text{g}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{16\ \text{mol}\ CO_2}{2\ \text{mol}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 182\ \frac{\text{g}\ CO_2}{\text{km}}$$

4.135. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de zinc), según el proceso:

sulfuro de zinc + oxígeno → óxido de zinc + dióxido de azufre [1]
dióxido de azufre + oxígeno → trióxido de azufre [2]
trióxido de azufre + agua → ácido sulfúrico [3]

Calcule:
a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53,0 % de sulfuro de zinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M (densidad del ácido sulfúrico: 1,19 g cm^{-3})?
b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20 °C y 3,0 atm?
c) ¿Cuál es la molalidad y porcentaje en masa del ácido sulfúrico obtenido?

(Granada 2014) (Baleares 2017)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

$$2\ SO_3(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(aq)$$

La ecuación global del proceso es:

$$ZnS(s) + 2\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + H_2SO_4(aq)$$

La cantidad de H_2SO_4 que contiene la disolución ácida es:

$$200\ kg\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{10^3\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1\ kg\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} = 1{,}68 \cdot 10^5\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M$$

$$1{,}68 \cdot 10^5\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} = 529\ mol\ H_2SO_4$$

Relacionando H_2SO_4 con ZnS y blenda:

$$529\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mol\ ZnS}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot \frac{97{,}4\ g\ ZnS}{1\ mol\ ZnS} \cdot \frac{1\ kg\ ZnS}{10^3\ g\ ZnS} \cdot \frac{100\ kg\ blenda}{53{,}0\ kg\ ZnS} = 97{,}2\ kg\ blenda$$

b) Relacionando ZnS con O_2:

$$529\ mol\ ZnS \cdot \frac{3\ mol\ O_2}{2\ mol\ ZnS} = 794\ mol\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(794\ mol\ O_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ K}{3{,}0\ atm} = 6{,}4 \cdot 10^3\ L\ O_2$$

c) Tomando como base de cálculo 10^3 cm^3 de disolución 3,15 M:

$$\frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot 100 = 25{,}9\ \%\ H_2SO_4$$

La cantidad de disolvente contenida en la disolución es:

$$10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} - 3{,}15\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} = 881\ g\ H_2O$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{881\ g\ H_2O} \cdot \frac{10^3\ g\ H_2O}{1\ kg\ H_2O} = 3{,}57\ mol\ kg^{-1}$$

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en O.Q.N. Murcia 2000. En Baleares 2017 solo se preguntan los apartados a y b).

4.136. La piedra caliza molida se usa para aumentar el pH de los suelos ácidos. Si la caliza de una cantera posee una composición del 75,5 % en $CaCO_3$, 16,5 % en $MgCO_3$ y el resto son silicatos y otros minerales de K, Fe y Mn.
a) Escriba las reacciones y calcule el volumen, en mL, de CO_2 que se desprende cuando 0,10 g de muestra se tratan con 5,00 mL de una disolución 1,00 M de HCl a 25 °C y 1 atm.
b) Calcule la concentración de Fe, en mg de Fe por kg de piedra molida, si la reacción de 10,0 g de muestra con HCl en exceso produce 5,23 mg de $FeCl_3$.

(Córdoba 2014)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de los carbonatos con HCl son, respectivamente:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$5{,}00\ \text{mL HCl 1,00 M} \cdot \frac{5{,}00\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 1,00 M}} = 5{,}00\ \text{mmol HCl}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{75{,}5\ \text{mg } CaCO_3}{100\ \text{mg caliza}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol } CaCO_3}{100{,}1\ \text{mg } CaCO_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol } CO_3^{2-}}{1\ \text{mmol } CaCO_3} = 0{,}754\ \text{mmol } CO_3^{2-} \\ \\ \dfrac{16{,}5\ \text{mg } MgCO_3}{100\ \text{mg caliza}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol } MgCO_3}{84{,}3\ \text{mg } MgCO_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol } CO_3^{2-}}{1\ \text{mmol } MgCO_3} = 0{,}199\ \text{mmol } CO_3^{2-} \end{array}\right\} \rightarrow \quad 0{,}953\ \text{mmol } CO_3^{2-}$$

La relación molar es:

$$\frac{5{,}00\ \text{mmol HCl}}{0{,}953\ \text{mmol } CO_3^{2-}} = 5{,}25$$

como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que queda HCl sin reaccionar, por lo que el CO_3^{2-} es el reactivo limitante que determina las cantidades que se reaccionan y se obtienen.

Relacionando CO_3^{2-} con CO_2:

$$0{,}953\ \text{mmol } CO_3^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CO_2}{1\ \text{mmol } CO_3^{2-}} = 0{,}953\ \text{mmol } CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}953\ \text{mmol } CO_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm mL mmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 23{,}3\ \text{mL } CO_2$$

b) Relacionando $FeCl_3$ con la piedra caliza:

$$\frac{5{,}23\ \text{mg } FeCl_3}{10{,}0\ \text{g caliza}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } FeCl_3}{162{,}3\ \text{mg } FeCl_3} \cdot \frac{1\ \text{mmol Fe}}{1\ \text{mmol } FeCl_3} \cdot \frac{55{,}8\ \text{mg Fe}}{1\ \text{mmol Fe}} \cdot \frac{10^3\ \text{g caliza}}{1\ \text{kg caliza}} = 0{,}180\ \frac{\text{mg Fe}}{\text{kg caliza}}$$

4.137. En los depósitos de una industria se almacenan 500 t de mineral de carbonato de cobre(II) con una riqueza en cobre del 20,0 % en masa. Se hace reaccionar este mineral con 100 m^3 de una disolución de ácido nítrico de densidad 1,39 g mL^{-1} y riqueza del 65,0 %. Como consecuencia de la reacción se forma nitrato de cobre(II), un colorante utilizado en la industria cerámica. Calcule:
a) La concentración, en mol L^{-1}, de la disolución de ácido nítrico utilizada.
b) ¿Qué cantidad, expresada en t, y de qué reactivo queda sin reaccionar?
c) ¿Qué cantidad de nitrato de cobre (II), expresada en t, se formará si el rendimiento del proceso es del 86,0 %?

(Preselección Valencia 2015)

a) Tomando como base de cálculo 100 g de disolución y aplicando el concepto de molaridad:

$$\frac{65{,}0\ \text{g } HNO_3}{100\ \text{g } HNO_3\ 65{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol } HNO_3}{63{,}0\ \text{g } HNO_3} \cdot \frac{1{,}39\ \text{g } HNO_3\ 65{,}0\ \%}{1\ \text{mL } HNO_3\ 65{,}0\ \%} \cdot \frac{10^3\ \text{mL } HNO_3\ 65{,}0\ \%}{1\ \text{L } HNO_3\ 65{,}0\ \%} = 14{,}3\ \text{mol L}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $CuCO_3$ y HNO_3 es:

$$CuCO_3(s) + 2\ HNO_3(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$500\ \text{t mineral} \cdot \frac{10^6\ \text{g mineral}}{1\ \text{t mineral}} \cdot \frac{20{,}0\ \text{g Cu}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CuCO_3}{1\ \text{mol Cu}} = 1{,}57 \cdot 10^6\ \text{mol } CuCO_3$$

$$100\ \text{m}^3\ \text{HNO}_3\ 65{,}0\ \% \cdot \frac{10^3\ \text{L HNO}_3\ 65{,}0\ \%}{1\ \text{m}^3\ \text{HNO}_3\ 65{,}0\ \%} \cdot \frac{14{,}3\ \text{mol HNO}_3}{1\ \text{L HNO}_3\ 65{,}0\ \%} = 1{,}43 \cdot 10^6\ \text{mol HNO}_3$$

La relación molar es:

$$\frac{1{,}43 \cdot 10^6\ \text{mol HNO}_3}{1{,}57 \cdot 10^6\ \text{mol CuCO}_3} = 0{,}908$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda $CuCO_3$ sin reaccionar, por lo que el HNO_3 es el reactivo limitante que determina las cantidades que reaccionan y se obtienen.

Relacionando HNO_3 con $CuCO_3$:

$$1{,}43 \cdot 10^6\ \text{mol HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CuCO}_3}{2\ \text{mol HNO}_3} = 7{,}15 \cdot 10^5\ \text{mol CuCO}_3$$

La cantidad de $CuCO_3$ en exceso es:

$$1{,}57 \cdot 10^6\ \text{mol CuCO}_3\ (\text{inicial}) - 7{,}15 \cdot 10^5\ \text{mol CuCO}_3\ (\text{reaccionado}) = 8{,}60 \cdot 10^5\ \text{mol CuCO}_3\ (\text{exceso})$$

La masa correspondiente es:

$$8{,}60 \cdot 10^5\ \text{mol CuCO}_3 \cdot \frac{123{,}5\ \text{g CuCO}_3}{1\ \text{mol CuCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{t CuCO}_3}{10^6\ \text{g CuCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{t CuCO}_3}{10^6\ \text{g CuCO}_3} = 106\ \text{t CuCO}_3$$

c) Relacionando HNO_3 con $Cu(NO_3)_2$:

$$1{,}43 \cdot 10^6\ \text{mol HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol Cu(NO}_3)_2}{2\ \text{mol HNO}_3} \cdot \frac{187{,}5\ \text{g Cu(NO}_3)_2}{1\ \text{mol Cu(NO}_3)_2} = 1{,}34 \cdot 10^8\ \text{g Cu(NO}_3)_2$$

Teniendo en cuenta que el proceso tiene un rendimiento del 86,0 %:

$$1{,}34 \cdot 10^8\ \text{g Cu(NO}_3)_2\ (\text{teórico}) \cdot \frac{86{,}0\ \text{g Cu(NO}_3)_2\ (\text{real})}{100\ \text{g Cu(NO}_3)_2\ (\text{teórico})} \cdot \frac{1\ \text{t Cu(NO}_3)_2}{10^6\ \text{g Cu(NO}_3)_2} = 115\ \text{t Cu(NO}_3)_2$$

4.138. Al calentar una mezcla de un carbonato metálico, MCO_3, y un óxido, MO, se produce $CO_2(g)$ y la conversión completa al óxido metálico, MO.
a) Una muestra de 0,6500 g de MCO_3 y MO da lugar a la formación de 0,1575 L de CO_2, medidos a 25 °C y 700 mmHg. Calcule el número de moles de CO_2 formados.
b) Los 0,3891 g de MO formados en el tratamiento anterior reaccionan completamente con 38,60 mL de una disolución acuosa de HCl 0,500 M. Determine el número de moles de MO presentes en la muestra.
c) Identifique de qué metal, M, se trata.
d) Determine los porcentajes molares de MCO_3 y MO en la muestra original.

(Valencia 2015)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de descomposición del MCO_3 es:

$$\text{MCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{700\ \text{mmHg} \cdot (0{,}1575\ \text{L CO}_2)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15\ \text{K})} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 5{,}93 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CO}_2$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y MO es:

$$\text{MO(s)} + 2\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(g)}$$

Relacionando HCl con MO:

$$38{,}6\ \text{mL HCl 0,500 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,500 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,500 M}} \cdot \frac{0{,}500\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,500 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol MO}}{2\ \text{mol HCl}} = 9{,}65 \cdot 10^{-3}\ \text{mol MO}$$

c) Relacionando masa y moles de MO se obtiene la masa molar del elemento M:

$$9{,}65\cdot10^{-3}\ \text{mol MO}\cdot\frac{(x+16{,}0)\ \text{g MO}}{1\ \text{mol MO}}=0{,}3891\ \text{g MO}\quad\rightarrow\quad x=24{,}3\ \text{g}$$

Consultando la tabla periódica se observa que esa masa molar corresponde al magnesio, Mg.

d) Todo el CO_2 desprendido procede del MCO_3 que contiene la muestra:

$$5{,}93\cdot10^{-3}\ \text{mol CO}_2\cdot\frac{1\ \text{mol MCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2}=5{,}93\cdot10^{-3}\ \text{mol MCO}_3$$

La composición de muestra expresada como porcentaje en moles es:

$$\frac{5{,}93\cdot10^{-3}\ \text{mol MCO}_3}{5{,}93\cdot10^{-3}\ \text{mol MCO}_3+9{,}65\cdot10^{-3}\ \text{mol MO}}\cdot100=38{,}1\ \%\ \text{MCO}_3$$

$$\frac{9{,}65\cdot10^{-3}\ \text{mol MO}}{5{,}93\cdot10^{-3}\ \text{mol MCO}_3+9{,}65\cdot10^{-3}\ \text{mol MO}}\cdot100=61{,}9\ \%\ \text{MO}$$

4.139. El proceso tradicional de fabricación de jabón consta de tres etapas: saponificación, sangrado y moldeado. En la fase de saponificación, el aceite (o grasa) contenido en un recipiente (reactor) se lleva a ebullición y, sobre él, se va añadiendo lentamente un álcali (normalmente hidróxido de sodio o de potasio), manteniendo agitación continua. En esta fase se produce la reacción química propiamente dicha donde se forma el jabón, según la ecuación general:

aceite + álcali → jabón + glicerina

La fase de sangrado (o salado) consiste en separar el jabón del resto de los componentes (glicerina, álcali que no haya reaccionado y agua), añadiendo cloruro de sodio a la mezcla. De este modo, se forman gránulos de jabón que flotan sobre el resto de los componentes, de los que se pueden separar.

En la última fase, el moldeado, se vierte el jabón producto en otros recipientes, donde se procede a añadir los perfumes, colorantes, componentes medicinales, etc., al jabón. Finalmente, todavía caliente, la mezcla se vierte en moldes, se deja enfriar y se corta en pedazos.

El aceite (o grasa) es un éster de un ácido graso con glicerina (1,2,3-propanotriol), $CH_2OHCHOHCH_2OH$. En la fabricación del jabón, el ácido graso más común es el ácido esteárico, con 18 átomos de carbono, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$.

Los ésteres que conforman el aceite (o grasa) se formarían por reacción del grupo ácido del ácido graso con cada uno de los grupos alcohol de la glicerina.

a) Indique y ajuste la ecuación para la reacción de esterificación que produciría el aceite (triestearina) a partir de ácido esteárico y glicerina.

b) Indique y ajuste la ecuación para la reacción de saponificación a partir de triestearina e hidróxido de sodio.

Se produce jabón a partir de triestearina e hidróxido de sodio, de acuerdo con el apartado b). Si se emplean 3,00 kg de triestearina:

c) ¿Cuántos litros de una disolución 3,00 M de hidróxido de sodio sería necesario emplear, como mínimo?

d) ¿Cuántos kg de jabón se obtendrían si el rendimiento del proceso es del 85,0 %?

(País Vasco 2015)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la formación de la triestearina es:

$$\begin{array}{lcl} CH_3(CH_2)_{16}COOH & OHCH_2 & CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2 \\ & | & | \\ CH_3(CH_2)_{16}COOH\ +\ & HOCH\ \rightarrow & CH_3(CH_2)_{16}COOCH\ +\ 3\ H_2O \\ & | & | \\ CH_3(CH_2)_{16}COOH & OHCH_2 & CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2 \end{array}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la saponificación de la triestearina es:

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3(CH_2)_{16}COOCH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2 \end{array} + 3\ NaOH \rightarrow 3\ CH_3(CH_2)_{16}COONa + 3\ CH_2OH - CHOH - CH_2OH$$

c) La cantidad de triestearina (grasa) de la que se dispone es:

$$3{,}00\ \text{kg grasa} \cdot \frac{10^3\ \text{g grasa}}{1\ \text{kg grasa}} \cdot \frac{1\ \text{mol grasa}}{890{,}0\ \text{g grasa}} = 3{,}37\ \text{mol grasa}$$

Relacionando la grasa con la disolución 3,00 M de NaOH:

$$3{,}37\ \text{mol grasa} \cdot \frac{3\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol grasa}} \cdot \frac{1\ \text{L NaOH 3,00 M}}{3{,}00\ \text{mol NaOH}} = 3{,}37\ \text{L NaOH 3,00 M}$$

d) La cantidad de jabón que se obtiene considerando un rendimiento del 85,0 % es:

$$3{,}37\ \text{mol grasa} \cdot \frac{3\ \text{mol jabón}}{1\ \text{mol grasa}} \cdot \frac{306{,}0\ \text{g jabón}}{1\ \text{mol jabón}} \cdot \frac{1\ \text{kg jabón}}{10^3\ \text{g jabón}} \cdot \frac{85{,}0\ \text{kg jabón (real)}}{100\ \text{kg jabón (teórico)}} = 2{,}63\ \text{kg jabón}$$

4.140. A partir de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 g mL^{-1} y 36 % en peso se desean preparar 500 mL de una de una disolución 0,050 M. Por una mala limpieza, en el matraz de la preparación quedaban 0,50 mL de una disolución anteriormente preparada de NaOH 2,0 M.
a) Indique los cálculos necesarios y el procedimiento a seguir para preparar la disolución de HCl.
b) Calcule los gramos de NaCl que quedarían en el residuo salino formado tras tomar 100 mL del matraz y evaporar todo el disolvente.
c) Calcule la concentración real de la disolución de HCl preparada.
d) Un despiste hace que se derrame un poco (en total 20 mL) de la disolución preparada sobre mármol (formado fundamentalmente por $CaCO_3$) y como consecuencia se produce un pequeño burbujeo. ¿Qué gas se forma? Si se está en una habitación soleada a 24 °C y 1 atm, ¿qué volumen de gas se desprende?

(Murcia 2015)

a) De acuerdo con el concepto de molaridad la cantidad de HCl que contiene la disolución es:

$$500\ \text{mL HCl 0,05 M} \cdot \frac{0{,}050\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,050 M}} = 25\ \text{mmol HCl}$$

Como se dispone de HCl comercial de riqueza 36 %:

$$25\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{10^3\ \text{mmol HCl}} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 36 \%}}{36\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 36 \%}}{1{,}18\ \text{g HCl 36 \%}} = 2{,}1\ \text{mL HCl 36 \%}$$

El procedimiento experimental para preparar esta disolución es:

- Se llena con agua destilada hasta su mitad un matraz aforado 500 mL.
- Se mide con una pipeta 2,1 mL de HCl de riqueza 36 % y se introducen en el matraz aforado.
- Se agita la mezcla y se completa con agua hasta llegar el aforo, cuidando de añadir la última porción de agua con un cuentagotas.

b) El HCl introducido en el matraz reacciona con el residuo de NaOH que este contenía. La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre ambas sustancias es:

$$NaOH(s) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de NaOH (impurezas) que había en el interior del matraz es:

$$0{,}50\ \text{mL NaOH 2,0 M} \cdot \frac{2{,}0\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 2,0 M}} = 1{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

Relacionando NaOH con NaCl:

$$1{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}} = 5{,}9\ \text{mg NaCl}$$

Si se ha tomado una porción de 100 mL de disolución, la cantidad de NaCl que contiene es:

$$100\ \text{mL disolución} \cdot \frac{5{,}9\ \text{mg NaCl}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{g NaCl}}{10^3\ \text{mg NaCl}} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{g NaCl}$$

c) Relacionando HCl con NaOH:

$$1{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 1{,}0\ \text{mmol HCl}$$

Realizando un balance de HCl:

$$25\ \text{mmol HCl (inicial)} - 1{,}0\ \text{mmol HCl (reaccionado)} = 24\ \text{mmol HCl (final)}$$

Despreciando el volumen residual que había en el matraz aforado, la concentración molar real de la disolución preparada es:

$$\frac{24\ \text{mmol HCl}}{500\ \text{mL disolución}} = 0{,}048\ \text{mol L}^{-1}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $CaCO_3$ y HCl es:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Se produce una reacción de neutralización entre $CaCO_3$ y HCl y el gas que se desprende es el dióxido de carbono (CO_2).

Relacionando HCl con CO_2:

$$20\ \text{mL HCl 0,048 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,048 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,048 M}} \cdot \frac{0{,}048\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,048 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{2\ \text{mol HCl}} = 4{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(4{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (24 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{L CO}_2$$

4.141. Se mezclan 70,0 mL de una disolución 0,23 M de HCl de densidad 1,10 g cm^{-3} con 4,0 mL de otra disolución del mismo ácido de riqueza 36 % y densidad 1,18 g cm^{-3}.
a) ¿Cuál es la riqueza de la disolución resultante?
b) ¿Cuál sería la densidad suponiendo que los volúmenes son aditivos?
c) ¿Qué volumen de esa disolución resultante se ha utilizar para preparar otra de concentración 0,12 M en una matraz de 200 mL.
d) ¿Cuántos gramos de magnesio metálico se podrían disolver con la nueva disolución preparada si se sabe que se forma cloruro de magnesio en disolución y se desprende gas hidrógeno?
e) ¿Cuánto volumen más de disolución se necesitaría para disolver la masa de magnesio calculada si el rendimiento de ese proceso fuese del 83,0 %?

(Castilla y León 2015)

a) Las cantidades de disolución y soluto de las disoluciones que se mezclan son, respectivamente:

$$\text{Disolución 1} \rightarrow \begin{cases} 70{,}0\ \text{mL HCl 0,23 M} \cdot \dfrac{1{,}10\ \text{g HCl 0,23 M}}{1\ \text{mL HCl 0,23 M}} = 77{,}0\ \text{g HCl 0,23 M} \\[2ex] 70{,}0\ \text{mL HCl 0,23 M} \cdot \dfrac{1\ \text{L HCl 0,23 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,23 M}} \cdot \dfrac{0{,}23\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,23 M}} \cdot \dfrac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}59\ \text{g HCl} \end{cases}$$

$$\text{Disolución 2} \rightarrow \begin{cases} 4{,}0\ \text{mL HCl 36 \%} \cdot \dfrac{1{,}18\ \text{g HCl 36 \%}}{1\ \text{mL HCl 36 \%}} = 4{,}7\ \text{g HCl 36 \%} \\ 4{,}0\ \text{mL HCl 36 \%} \cdot \dfrac{1{,}18\ \text{g HCl 36 \%}}{1\ \text{mL HCl 36 \%}} \cdot \dfrac{36\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 36 \%}} = 1{,}7\ \text{g HCl} \end{cases}$$

El porcentaje de HCl en la disolución resultante es:

$$\frac{(0{,}59 + 1{,}7)\ \text{g HCl}}{(77{,}0 + 4{,}7)\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 2{,}8\ \%\ \text{HCl}$$

b) Considerando los volúmenes aditivos, la densidad de la disolución resultante es:

$$\rho = \frac{(77 + 4{,}7)\ \text{g disolución}}{(70{,}0 + 4{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}1\ \text{g mL}^{-1}$$

c) La cantidad de HCl necesaria para preparar la disolución 0,12 M es:

$$200\ \text{mL HCl 0,12 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,12 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,12 M}} \cdot \frac{0{,}12\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,12 M}} = 0{,}024\ \text{mol HCl}$$

Como se dispone de una disolución de HCl de riqueza 2,8 %:

$$0{,}024\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 2,8 \%}}{2{,}8\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 2,8 \%}}{1{,}1\ \text{g HCl 2,8 \%}} = 28\ \text{mL HCl 2,8 \%}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Mg y HCl es:

$$\text{Mg(s)} + 2\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{MgCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

Relacionando HCl con Mg:

$$0{,}024\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol Mg}}{2\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{24{,}3\ \text{g Mg}}{1\ \text{mol Mg}} = 0{,}29\ \text{g Mg}$$

e) Considerando para el proceso un rendimiento del 83,0 %, el volumen de HCl 0,12 M consumido es:

$$200\ \text{mL HCl 0,12 M (real)} \cdot \frac{100\ \text{mL HCl 0,12 M (teórico)}}{83{,}0\ \text{mL HCl 0,12 M (real)}} = 241\ \text{mL HCl 0,12 M}$$

El volumen de disolución que se debería añadir debido al rendimiento es:

$$(241 - 200)\ \text{mL HCl 0,12 M} = 41\ \text{mL HCl 0,12 M}$$

4.142. Para obtener sulfato de potasio, se hacen reaccionar 25,0 kg de cloruro de potasio del 90,0 % de pureza con 25,0 L de una disolución de ácido sulfúrico de densidad 1,3028 g mL^{-1} y riqueza del 40,0 % en masa.
a) Ajuste la ecuación química correspondiente a la reacción de obtención del sulfato de potasio.
b) Calcule la cantidad (en kg) de sulfato de potasio que se obtiene si el rendimiento es del 80 %.
c) Los ingenieros agrónomos recomiendan que, en una plantación de cítricos, cada árbol reciba 350 g de potasio anualmente. Calcule la cantidad (en kg) de sulfato de potasio que necesitará cada año una finca de 10 hectáreas, con 400 árboles por hectárea.
d) Calcule el porcentaje (en masa) de potasio y azufre en este fertilizante suponiendo que en su composición contiene solo sulfato de potasio.

(Preselección Valencia 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del sulfato de potasio es:

$$2\ \text{KCl(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 2\ \text{HCl(aq)}$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$25{,}0\ \text{kg KCl 90,0 \%} \cdot \frac{10^3\ \text{g KCl 90,0 \%}}{1\ \text{kg KCl 90,0 \%}} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g KCl}}{100\ \text{g KCl 90,0 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol KCl}}{74{,}6\ \text{g KCl}} = 302\ \text{mol KCl}$$

$$25{,}0\ \text{L } H_2SO_4\ 40{,}0\ \% \cdot \frac{10^3\ \text{mL } H_2SO_4\ 40{,}0\ \%}{1\ \text{L } H_2SO_4\ 40{,}0\ \%} \cdot \frac{1{,}3028\ \text{g } H_2SO_4\ 40{,}0\ \%}{1\ \text{mL } H_2SO_4\ 40{,}0\ \%} = 3{,}26 \cdot 10^4\ \text{g } H_2SO_4\ 40{,}0\ \%$$

$$3{,}26 \cdot 10^4\ \text{g } H_2SO_4\ 40{,}0\ \% \cdot \frac{40{,}0\ \text{g } H_2SO_4}{100\ \text{g } H_2SO_4\ 40{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2SO_4}{98{,}1\ \text{g } H_2SO_4} = 133\ \text{mol } H_2SO_4$$

La relación molar es:

$$\frac{302\ \text{mol KCl}}{133\ \text{mol } H_2SO_4} = 2{,}27$$

como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que queda KCl sin reaccionar, por lo que el H_2SO_4 es el reactivo limitante que determina la cantidad de K_2SO_4 que se obtiene.

Relacionando H_2SO_4 con K_2SO_4:

$$133\ \text{mol } H_2SO_4 \cdot \frac{1\ \text{mol } K_2SO_4}{1\ \text{mol } H_2SO_4} \cdot \frac{174{,}2\ \text{g } K_2SO_4}{1\ \text{mol } K_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{kg } K_2SO_4}{10^3\ \text{g } K_2SO_4} = 23{,}2\ \text{kg } K_2SO_4$$

Teniendo en cuenta que el proceso tiene un rendimiento del 80,0 %:

$$23{,}2\ \text{kg } K_2SO_4\ (\text{teórico}) \cdot \frac{80{,}0\ \text{kg } K_2SO_4\ (\text{real})}{100\ \text{kg } K_2SO_4\ (\text{teórico})} = 18{,}5\ \text{kg } K_2SO_4$$

c) La cantidad de K que necesita anualmente la plantación es:

$$10\ \text{ha} \cdot \frac{400\ \text{árboles}}{1\ \text{ha}} \cdot \frac{350\ \text{g K}}{1\ \text{árbol}} \cdot \frac{1\ \text{mol K}}{39{,}1\ \text{g K}} = 3{,}58 \cdot 10^4\ \text{mol K}$$

Relacionando K con K_2SO_4:

$$3{,}58 \cdot 10^4\ \text{mol K} \cdot \frac{1\ \text{mol } K_2SO_4}{2\ \text{mol K}} \cdot \frac{174{,}2\ \text{g } K_2SO_4}{1\ \text{mol } K_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{kg } K_2SO_4}{10^3\ \text{g } K_2SO_4} = 3{,}12 \cdot 10^3\ \text{kg } K_2SO_4$$

d) El porcentaje de K y S del fertilizante, considerando que solo contiene K_2SO_4, es:

$$\frac{2\ \text{mol K}}{1\ \text{mol } K_2SO_4} \cdot \frac{39{,}1\ \text{g K}}{1\ \text{mol K}} \cdot \frac{1\ \text{mol } K_2SO_4}{174{,}2\ \text{g } K_2SO_4} \cdot 100 = 44{,}9\ \%\ \text{K}$$

$$\frac{1\ \text{mol S}}{1\ \text{mol } K_2SO_4} \cdot \frac{32{,}1\ \text{g S}}{1\ \text{mol K}} \cdot \frac{1\ \text{mol } K_2SO_4}{174{,}2\ \text{g } K_2SO_4} \cdot 100 = 18{,}4\ \%\ \text{S}$$

4.143. Se prepara una disolución disolviendo 2,50 g de NaCl en 550,0 g de H_2O. La densidad de la disolución resultante es 0,997 g cm^{-3}.
a) ¿Cuáles son la molalidad, molaridad, tanto por ciento en masa y fracción molar de cloruro de sodio en ella?
b) ¿Cuántos cm^3 de la disolución anterior hay que tomar para tener 0,0100 mol de ion cloruro?
c) Se mezclan 50,0 mL de disolución de NaCl anterior con 50,0 mL de disolución de $AgNO_3$ 0,100 M, ¿cuál será la concentración de Ag^+ en la disolución si todo el cloruro se precipita como cloruro de plata? Suponga volúmenes aditivos.

(Castilla y León 2016)

a) La masa y el volumen de la disolución resultante son, respectivamente:

$$2{,}50\ \text{g NaCl} + 550{,}0\ \text{g } H_2O = 552{,}5\ \text{g disolución}$$

$$552{,}5\ \text{g disolución} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{disolución}}{0{,}997\ \text{g disolución}} = 554\ \text{cm}^3\ \text{disolución}$$

▪ Molalidad

$$m = \frac{2{,}50\ \text{g NaCl}}{550{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaCl}}{58{,}5\ \text{g NaCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} = 0{,}0777\ \text{mol kg}^{-1}$$

▪ Molaridad

$$M = \frac{2{,}50\ \text{g NaCl}}{554\ \text{cm}^3\ \text{disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaCl}}{58{,}5\ \text{g NaCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0771\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Porcentaje en masa

$$\%\ \text{NaCl} = \frac{2{,}50\ \text{g NaCl}}{552{,}5\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 0{,}452$$

▪ Fracción Molar

$$x = \frac{2{,}50\ \text{g NaCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaCl}}{58{,}5\ \text{g NaCl}}}{2{,}50\ \text{g NaCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaCl}}{58{,}5\ \text{g NaCl}} + 550{,}0\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}} = 1{,}40 \cdot 10^{-3}$$

b) El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado en iones de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Relacionando Cl^- con disolución de NaCl:

$$0{,}0100\ \text{mol Cl}^- \cdot \frac{1\ \text{mol NaCl}}{1\ \text{mol Cl}^-} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{0{,}0771\ \text{mol NaCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 130\ \text{cm}^3\ \text{disolución}$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $AgNO_3$ y NaCl es:

$$\text{AgNO}_3\text{(aq)} + \text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{NaNO}_3\text{(aq)}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

Para determinar la concentración de Ag^+ en disolución es preciso saber antes la cantidad de $AgNO_3$ consumido. Como dice que todo el cloruro precipita como cloruro de plata quiere decir que el NaCl es el reactivo limitante.

▪ Relacionando NaCl con $AgNO_3$ se obtiene la cantidad de este que se consume:

$$50{,}0\ \text{mL NaCl } 0{,}0771\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0771\ \text{mmol AgCl}}{1\ \text{mL NaCl } 0{,}0771\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mmol NaCl}} = 3{,}86\ \text{mmol AgNO}_3\ \text{(consumido)}$$

▪ La cantidad inicial $AgNO_3$ es:

$$50{,}0\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}100\ \text{M}} = 5{,}00\ \text{mmol AgNO}_3\ \text{(inicial)}$$

▪ Realizando un balance de materia se obtiene la cantidad sobrante $AgNO_3$ al final de la reacción:

$$5{,}00\ \text{mmol AgNO}_3\ \text{(inicial)} - 3{,}86\ \text{mmol AgNO}_3\ \text{(consumido)} = 1{,}14\ \text{mmol AgNO}_3\ \text{(sobrante)}$$

Considerando volúmenes aditivos el valor $[Ag^+]$ en la disolución resultante es:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1{,}14\ \text{mmol AgNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol Ag}^+}{1\ \text{mmol AgNO}_3}}{(50{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}14 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

4.144. La blenda es un mineral de sulfuro de zinc, ZnS, del que se obtiene el zinc. La primera etapa del proceso es la obtención del óxido de zinc y dióxido de azufre por tostación del mineral en una reacción con oxígeno. En la segunda etapa, se hace reaccionar el óxido de zinc con monóxido de carbono para obtener zinc puro y dióxido de carbono. Este monóxido de carbono se obtiene por oxidación de carbón.
a) ¿Qué cantidad de óxido de zinc se obtendría por tostación de 500 g de una blenda cuya riqueza es del 60,0 %?
b) ¿Qué cantidad de monóxido de carbono sería precisa para reducir al óxido de zinc obtenido?
c) ¿Qué cantidad de zinc se obtendrá si el rendimiento es del 80,0 %?
d) ¿Qué cantidad de carbono se precisaría para obtener la cantidad de CO necesaria si el rendimiento es del 50,0 %?

(Castilla y León 2016)

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones del proceso propuesto son:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$ZnO(s) + CO(g) \rightarrow Zn(s) + CO_2(g)$$

$$2\ C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO(g)$$

a) Relacionando blenda con ZnO:

$$500\ \text{g blenda} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g ZnS}}{100\ \text{g blenda}} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{97{,}5\ \text{g ZnS}} \cdot \frac{2\ \text{mol ZnO}}{2\ \text{mol ZnS}} \cdot \frac{81{,}4\ \text{g ZnO}}{1\ \text{mol ZnO}} = 250\ \text{g ZnO}$$

b) Relacionando blenda con CO:

$$500\ \text{g blenda} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g ZnS}}{100\ \text{g blenda}} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{97{,}5\ \text{g ZnS}} \cdot \frac{2\ \text{mol ZnO}}{2\ \text{mol ZnS}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}}{1\ \text{mol ZnO}} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g CO}}{1\ \text{mol CO}} = 86{,}2\ \text{g CO}$$

c) Relacionando blenda con Zn teniendo en cuenta un rendimiento del 80,0 %:

$$500\ \text{g blenda} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g ZnS}}{100\ \text{g blenda}} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{97{,}5\ \text{g ZnS}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{1\ \text{mol ZnS}} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g Zn (real)}}{100\ \text{g Zn (teórico)}} = 161\ \text{g Zn}$$

d) Relacionando C con CO teniendo en cuenta un rendimiento del 50,0 %:

$$x\ \text{g C (teórico)} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{2\ \text{mol CO}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g CO}}{1\ \text{mol CO}} \cdot \frac{50{,}0\ \text{g CO (real)}}{100\ \text{g CO (teórico)}} = 86{,}2\ \text{g CO}$$

Se obtiene, $x = 73{,}9$ g C.

4.145. La obtención del bismuto metal puede hacerse en dos etapas: el mineral sulfuro de bismuto(III) se somete a tostación en corriente de aire, con lo que se obtiene el óxido del metal y dióxido de azufre. Seguidamente, el óxido de bismuto(III) obtenido se reduce a bismuto metal con carbono, desprendiéndose monóxido de carbono.
a) Formule y ajuste las dos reacciones descritas.
b) Suponiendo un rendimiento del 100 %, calcule cuántos kg de mineral se necesitarían para obtener 1,00 kg de metal sabiendo que el mineral contiene un 30,0 % de impurezas.
c) ¿Cuántos litros de gases que pueden producir lluvia ácida se emitirían al ambiente en el caso anterior, a 1 atm y 273 K?

(Jaén 2016)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las diferentes etapas de la obtención del bismuto son:

- Tostación del sulfuro (1ª etapa):

$$2\ Bi_2S_3(s) + 9\ O_2(g) \rightarrow 2\ Bi_2O_3(s) + 6\ SO_2(g)$$

- Reducción del óxido (2ª etapa):

$$Bi_2O_3(s) + 3\ C(s) \rightarrow 2\ Bi(s) + 3\ CO(g)$$

b) Relacionando Bi con Bi_2S_3:

$$1{,}00\ \text{kg Bi} \cdot \frac{10^3\ \text{g Bi}}{1\ \text{kg Bi}} \cdot \frac{1\ \text{mol Bi}}{209{,}0\ \text{mol Bi}} \cdot \frac{1\ \text{mol Bi}_2\text{O}_3}{2\ \text{mol Bi}} \cdot \frac{2\ \text{mol Bi}_2\text{S}_3}{2\ \text{mol Bi}_2\text{O}_3} \cdot \frac{466\ \text{g Bi}_2\text{S}_3}{1\ \text{mol Bi}_2\text{S}_3} = 1.115\ \text{g Bi}_2\text{S}_3$$

Considerando que el mineral contiene 30,0 % de impurezas:

$$1.115\ \text{g Bi}_2\text{S}_3 \cdot \frac{100\ \text{g mineral}}{(100 - 30{,}0)\ \text{g Bi}_2\text{S}_3} \cdot \frac{1\ \text{kg mineral}}{10^3\ \text{g mineral}} = 1{,}59\ \text{kg mineral}$$

c) Relacionando Bi con SO_2, el gas capaz de producir lluvia ácida:

$$1{,}00\ \text{kg Bi} \cdot \frac{10^3\ \text{g Bi}}{1\ \text{kg Bi}} \cdot \frac{1\ \text{mol Bi}}{209{,}0\ \text{mol Bi}} \cdot \frac{1\ \text{mol Bi}_2\text{O}_3}{2\ \text{mol Bi}} \cdot \frac{6\ \text{mol SO}_2}{2\ \text{mol Bi}_2\text{O}_3} = 7{,}18\ \text{mol SO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(7{,}18\ \text{mol SO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 161\ \text{L SO}_2$$

4.146. El ácido sulfúrico es uno de los productos más fabricados a escala industrial, dadas sus numerosas aplicaciones: para fabricar abonos y fertilizantes, en la industria del refino del petróleo, como electrolito en baterías, etc. Son tan importantes y variadas, que ha llegado a emplearse su volumen de fabricación como medida de la actividad industrial de un país.
El proceso de fabricación del ácido sulfúrico más empleado en la industria utiliza mineral de pirita, FeS_2, cuyo contenido en azufre es muy alto. El mineral, tras extraerse de las minas, se lleva a una etapa de tostación, en la que la pirita se calienta a alta temperatura en presencia de oxígeno. En esta etapa el mineral pirita se transforma en óxido de hierro(III) y produce dióxido de azufre gas. Puede suponerse en esta etapa un rendimiento del 100 %.
La segunda etapa consiste en oxidar el dióxido de azufre así producido, en presencia de oxígeno, a trióxido de azufre. Esta etapa es muy exotérmica, y requiere el uso de un catalizador heterogéneo, normalmente de platino o V_2O_5, que acelere la reacción. Esta etapa tiene un rendimiento del 95 %.
El trióxido de azufre producido se enfría y se lleva a la etapa de producción de ácido sulfúrico propiamente dicha. En ella, el trióxido de azufre se pone en contacto con exceso de ácido sulfúrico en varias torres de absorción, donde reaccionan formando ácido disulfúrico. A su vez, el ácido disulfúrico reacciona con agua formando ácido sulfúrico, en un proceso también exotérmico. En esta etapa también puede considerarse un rendimiento del 100 %. El ácido sulfúrico obtenido se diluye después con agua hasta conseguir la pureza requerida.
Si se extraen de una mina 400 t al día de mineral de pirita, y se quiere obtener ácido sulfúrico con una pureza del 70 %:
a) Escriba y ajuste las reacciones involucradas en las distintas etapas del proceso.
b) Determine el volumen producido de dióxido de azufre, medido en condiciones normales,
c) Determine el volumen de aire, medido en condiciones normales, que se necesita diariamente para fabricar el ácido sulfúrico, si se emplea el doble del estequiométrico.
d) Determine los moles de trióxido de azufre producidos diariamente.
e) Determine la cantidad de ácido sulfúrico del 70,0 % que se producirá anualmente, si su densidad es de 1,61 g cm^{-3}.
(Dato. El aire contiene 21,0 % en volumen de O_2)

(País Vasco 2016)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las diferentes etapas de la fabricación del ácido sulfúrico son:

- Tostación de la pirita:

$$4\ \text{FeS}_2(\text{s}) + 11\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\ \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8\ \text{SO}_2(\text{g})$$

- Oxidación catalítica del dióxido de azufre:

$$2\ \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\ \text{SO}_3(\text{g})$$

▪ Absorción del trióxido de azufre:

$$SO_3(g) + H_2S_2O_7(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(l)$$

b) Relacionando FeS_2 con SO_2:

$$400\ t\ FeS_2 \cdot \frac{10^6\ g\ FeS_2}{1\ t\ FeS_2} \cdot \frac{1\ mol\ FeS_2}{119{,}9\ g\ FeS_2} \cdot \frac{8\ mol\ SO_2}{4\ mol\ FeS_2} = 6{,}67 \cdot 10^6\ mol\ SO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(6{,}67 \cdot 10^6\ mol\ SO_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 1{,}49 \cdot 10^8\ L\ SO_2$$

c) Relacionando FeS_2 con O_2:

$$400\ t\ FeS_2 \cdot \frac{10^6\ g\ FeS_2}{1\ t\ FeS_2} \cdot \frac{1\ mol\ FeS_2}{119{,}9\ g\ FeS_2} \cdot \frac{11\ mol\ O_2}{4\ mol\ FeS_2} = 9{,}17 \cdot 10^6\ mol\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(9{,}17 \cdot 10^6\ mol\ O_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 2{,}05 \cdot 10^8\ L\ O_2$$

Relacionando O_2 con aire y teniendo en cuenta que se utiliza el doble valor del estequiométrico:

$$2{,}05 \cdot 10^8\ L\ O_2 \cdot \frac{2\ L\ O_2\ (real)}{1\ L\ O_2\ (estequiométrico)} \cdot \frac{100\ L\ aire}{21{,}0\ L\ O_2} = 1{,}95 \cdot 10^9\ L\ aire$$

d) Relacionando SO_2 con SO_3 y teniendo en cuenta un rendimiento del 95,0 %:

$$6{,}67 \cdot 10^6\ mol\ SO_2 \cdot \frac{2\ mol\ SO_3}{2\ mol\ SO_2} \cdot \frac{95{,}0\ mol\ SO_3\ (real)}{100\ mol\ SO_3\ (teórico)} = 6{,}34 \cdot 10^6\ mol\ SO_3$$

e) Relacionando SO_3 con H_2SO_4 y teniendo en cuenta que se trata de una disolución del 70,0 %:

$$6{,}34 \cdot 10^6\ mol\ SO_3 \cdot \frac{1\ mol\ H_2SO_4}{1\ mol\ SO_3} \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot \frac{100\ g\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%}{70{,}0\ g\ H_2SO_4} = 8{,}89 \cdot 10^8\ g\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%$$

El volumen diario producido de H_2SO_4 del 70,0 % es:

$$8{,}89 \cdot 10^8\ g\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \% \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%}{1{,}61\ g\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%} = 5{,}52 \cdot 10^8\ cm^3\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%$$

El volumen anual de esta disolución es:

$$365\ días \cdot \frac{5{,}52 \cdot 10^8\ cm^3\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%}{día} \cdot \frac{1\ m^3\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%}{10^6\ cm^3\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%} = 2{,}01 \cdot 10^5\ m^3\ H_2SO_4\ 70{,}0\ \%$$

4.147. Uno de los métodos de tratamiento de aguas residuales es el de digestión bacteriana. En una primera fase del mismo actúan las bacterias nitrosomonas que metabolizan la conversión del amoniaco a nitritos produciéndose al mismo tiempo biomasa ($C_5H_7NO_2$) en reacción global (no ajustada) que se puede representar como:

$$5\ CO_2(g) + 55\ NH_4^+(aq) + 76\ O_2(g) \rightarrow C_5H_7NO_2 + 54\ NO_2^-(aq) + 109\ H^+(aq)$$

Si en un tanque de residuos inoculados con bacterias hay 100.000 kg de aguas residuales que contienen un 4,50 % en peso de iones amonio, y se consume el 90,0 % del amonio, ¿qué cantidad de biomasa se producirá?

El dióxido de carbono necesario para completar la reacción se almacena a 10 atm de presión y una temperatura de 25 °C, ¿qué volumen ocupará?

(Extremadura 2016)

La cantidad de amonio que contiene el agua residual es:

$$100.000 \text{ kg agua residual} \cdot \frac{10^3 \text{ g agua residual}}{1 \text{ kg agua residual}} \cdot \frac{4{,}50 \text{ g } NH_4^+}{100 \text{ g agua residual}} = 4{,}50 \cdot 10^6 \text{ g } NH_4^+$$

La cantidad de amonio que reacciona es:

$$4{,}50 \cdot 10^6 \text{ g } NH_4^+ \cdot \frac{90{,}0 \text{ g } NH_4^+ \text{ (reaccionado)}}{100 \text{ g } NH_4^+ \text{ (total)}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4^+}{18{,}0 \text{ g } NH_4^+} = 2{,}25 \cdot 10^5 \text{ mol } NH_4^+$$

Relacionando NH_4^+ con la biomasa ($C_5H_7NO_2$) que se ha formado:

$$2{,}25 \cdot 10^5 \text{ mol } NH_4^+ \cdot \frac{1 \text{ mol } C_5H_7NO_2}{55 \text{ mol } NH_4^+} \cdot \frac{113{,}0 \text{ g } C_5H_7NO_2}{1 \text{ mol } C_5H_7NO_2} \cdot \frac{1 \text{ kg } C_5H_7NO_2}{10^3 \text{ g } C_5H_7NO_2} = 462 \text{ kg } C_5H_7NO_2$$

Relacionando NH_4^+ con CO_2 que se consume:

$$2{,}25 \cdot 10^5 \text{ mol } NH_4^+ \cdot \frac{5 \text{ mol } CO_2}{55 \text{ mol } NH_4^+} = 2{,}05 \cdot 10^4 \text{ mol } CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO_2 es:

$$V = \frac{(2{,}05 \cdot 10^4 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15) \text{ K}}{10 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ } CO_2}{10^3 \text{ L } CO_2} = 50{,}0 \text{ m}^3 \text{ } CO_2$$

4.148. El ácido nítrico se obtiene por disolución del gas NO_2 en agua según la siguiente reacción, cuyo rendimiento es del 95,0 %:

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$$

y el NO_2 se obtiene previamente por oxidación del amoniaco según la siguiente reacción, cuyo rendimiento es del 70,0 %:

$$4\ NH_3(g) + 7\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

Si se parte de 7,00 L de amoniaco, medidos en condiciones normales, y 80,0 L de aire, medidos también en condiciones normales, cuyo contenido en oxígeno es del 21,0 % en volumen. Determine:

a) Si se tiene suficiente aire para consumir el amoniaco.

b) La cantidad de ácido obtenido.

c) La concentración molar de la disolución ácida resultante si el volumen final obtenido es de 2,5 L.

d) La masa y el volumen de amoniaco medido en condiciones normales necesario para obtener una disolución de características iguales al ácido nítrico concentrado comercial: 67,0 % de riqueza y densidad 1,40 g mL^{-1}.

(Castilla y León 2017)

a) Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas es:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{1 \text{ atm} \cdot (7{,}00 \text{ L } NH_3)}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}} = 0{,}313 \text{ mol } NH_3 \\ n &= \frac{1 \text{ atm} \cdot (80{,}0 \text{ L aire})}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}} \cdot \frac{21{,}0 \text{ L } O_2}{100 \text{ L aire}} = 0{,}750 \text{ mol } O_2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{0{,}750 \text{ mol } O_2}{0{,}313 \text{ mol } NH_3} = 2{,}40$$

como la relación molar es menor que 7/4 quiere decir que queda O_2 sin reaccionar, por lo que el NH_3 es el reactivo limitante que determina las cantidades que reaccionan y se obtienen.

b) Relacionando NH_3 con NO_2 teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción es del 70,0 %:

$$0{,}313 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{4 \text{ mol } NO_2}{4 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{70{,}0 \text{ mol } NO_2 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } NO_2 \text{ (teórico)}} = 0{,}219 \text{ mol } NO_2$$

Relacionando NO_2 con HNO_3 teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción es del 95,0 %:

$$0{,}219 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } HNO_3}{3 \text{ mol } NO_2} \cdot \frac{95{,}0 \text{ mol } HNO_3 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } HNO_3 \text{ (teórico)}} = 0{,}139 \text{ mol } HNO_3$$

c) Relacionando la cantidad de HNO_3 con el volumen de disolución:

$$\frac{0{,}139\ \text{mol HNO}_3}{2{,}50\ \text{L disolución}} = 0{,}0556\ \text{M}$$

d) La concentración molar del HNO_3 comercial de riqueza 67,0 % es:

$$\frac{67{,}0\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g HNO}_3\ 67{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{1{,}40\ \text{g HNO}_3\ 67{,}0\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 67{,}0\ \%} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HNO}_3\ 67{,}0\ \%}{1\ \text{mL HNO}_3\ 67{,}0\ \%} = 14{,}9\ \text{M}$$

La cantidad de HNO_3 contenida en 2,5 L de disolución comercial es:

$$2{,}5\ \text{L disolución comercial} \cdot \frac{14{,}9\ \text{mol HNO}_3}{1\ \text{L disolución comercial}} = 37{,}3\ \text{mol HNO}_3$$

Relacionando HNO_3 con NH_3 de acuerdo con la relación obtenida en el apartado b):

$$37{,}3\ \text{mol HNO}_3 \cdot \frac{0{,}313\ \text{mol NH}_3}{0{,}139\ \text{mol HNO}_3} = 84{,}0\ \text{mol NH}_3$$

La masa correspondiente es:

$$84{,}0\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 1{,}43 \cdot 10^3\ \text{g NH}_3$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(84{,}0\ \text{mol NH}_3) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1{,}88 \cdot 10^3\ \text{L NH}_3$$

4.149. Se dispone de una disolución de HCl concentrado del 36,0 % en peso y densidad 1,18 g mL^{-1}. Determine el volumen necesario de esta disolución para:
a) Disolver 200 gramos de carbonato de calcio.
b) Preparar 5,00 L de disolución de HCl 4,00 M.
c) La reacción completa con 173,8 g de dióxido de manganeso. ¿Qué volumen, medido en condiciones normales, ocupará el gas que se desprende en esta reacción?
d) Neutralizar 8,00 kg de hidróxido de sodio.

(Murcia 2017)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $CaCO_3$ y HCl es:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando $CaCO_3$ con HCl:

$$200\ \text{g CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol CaCO}_3} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 146\ \text{g HCl}$$

El volumen correspondiente de disolución de riqueza 36,0 % y densidad 1,18 g mL^{-1} es:

$$146\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl}\ 36{,}0\ \%}{36{,}0\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl}\ 36{,}0\ \%}{1{,}18\ \text{g HCl}\ 36{,}0\ \%} = 343\ \text{mL HCl}\ 36{,}0\ \%$$

b) Para preparar 5,00 L de HCl 4,00 M se necesitan:

$$5{,}00\ \text{L HCl}\ 4{,}00\ \text{M} \cdot \frac{4{,}00\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl}\ 4{,}00\ \text{M}} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 730\ \text{g HCl}$$

El volumen correspondiente de disolución de riqueza 36,0 % y densidad 1,18 g mL^{-1} es:

$$730\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl}\ 36{,}0\ \%}{36{,}0\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl}\ 36{,}0\ \%}{1{,}18\ \text{g HCl}\ 36{,}0\ \%} = 1{,}72 \cdot 10^3\ \text{mL HCl}\ 36{,}0\ \%$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $CaCO_3$ y HCl es:

$$MnO_2(s) + 4\ HCl(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ H_2O(l) + MnCl_2(aq)$$

Relacionando MnO_2 con HCl:

$$173{,}8\ g\ MnO_2 \cdot \frac{1\ mol\ MnO_2}{86{,}9\ g\ MnO_2} \cdot \frac{4\ mol\ HCl}{1\ mol\ MnO_2} = 8{,}00\ mol\ HCl$$

El volumen correspondiente de disolución de riqueza 36,0 % y densidad 1,18 g mL^{-1} es:

$$8{,}00\ mol\ HCl \cdot \frac{36{,}5\ g\ HCl}{1\ mol\ HCl} \cdot \frac{100\ g\ HCl\ 36{,}0\ \%}{36{,}0\ g\ HCl} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 36{,}0\ \%}{1{,}18\ g\ HCl\ 36{,}0\ \%} = 687\ mL\ HCl\ 36{,}0\ \%$$

Relacionando HCl con el gas desprendido:

$$8{,}00\ mol\ HCl \cdot \frac{1\ mol\ Cl_2}{4\ mol\ HCl} = 2{,}00\ mol\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas que se desprende es:

$$V = \frac{(2{,}00\ mol\ Cl_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 44{,}8\ L\ Cl_2$$

d) La ecuación química correspondiente a la reacción entre NaOH y HCl es:

$$NaOH(s) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$8{,}00\ kg\ NaOH \cdot \frac{10^3\ g\ NaOH}{1\ kg\ NaOH} \cdot \frac{1\ mol\ NaOH}{40{,}0\ g\ NaOH} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{1\ mol\ NaOH} \cdot \frac{36{,}5\ g\ HCl}{1\ mol\ HCl} = 7{,}30 \cdot 10^3\ g\ HCl$$

El volumen correspondiente de disolución de riqueza 36,0 % y densidad 1,18 g mL^{-1} es:

$$7{,}30 \cdot 10^3\ g\ HCl \cdot \frac{100\ g\ HCl\ 36{,}0\ \%}{36{,}0\ g\ HCl} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 36{,}0\ \%}{1{,}18\ g\ HCl\ 36{,}0\ \%} = 1{,}72 \cdot 10^4\ mL\ HCl\ 36{,}0\ \%$$

4.150. La reacción entre el zinc metálico y el nitrato de plata para dar plata metálica y nitrato de zinc está totalmente desplazada hacia la derecha. Se añadieron 5,00 g de zinc a 100 mL de una disolución de nitrato de plata. Después de que toda la plata se depositó se observó que no todo el zinc había reaccionado. El peso de la plata depositada y de zinc sin reaccionar fue de 7,00 g. Calcule el peso de plata obtenida y la molaridad de la disolución de nitrato de plata.

(Córdoba 2017)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre Zn y $AgNO_3$ es:

$$Zn(s) + 2\ AgNO_3(aq) \rightarrow 2\ Ag(s) + Zn(NO_3)_2(aq)$$

Llamando x a la masa de Ag depositada y relacionando esta con el Zn consumido:

$$x\ g\ Ag \cdot \frac{1\ mol\ Ag}{107{,}9\ g\ Ag} \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{2\ mol\ Ag} \cdot \frac{65{,}4\ g\ Zn}{1\ mol\ Zn} = 0{,}303\ x\ g\ Zn$$

Llamando y a la masa de Zn que queda sin reaccionar se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0{,}303\ x\ g\ Zn\ \text{(consumido)} + y\ g\ Zn\ \text{(sobrante)} = 5{,}00\ g\ Zn\ \text{(total)}$$

$$x\ g\ Ag\ \text{(depositado)} + y\ g\ Zn\ \text{(sobrante)} = 7{,}00\ g\ \text{metales (total)}$$

Se obtiene que la masa de Ag depositada es:

$$x = 2{,}87\ g\ Ag$$

Relacionando la cantidad de Ag depositada con la de $AgNO_3$ y el volumen de la disolución se obtiene que la concentración molar de esta es:

$$\frac{2{,}87\ \text{g Ag}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}}{107{,}9\ \text{g Ag}} \cdot \frac{1\ \text{mol AgNO}_3}{1\ \text{mol Ag}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}266\ \text{M}$$

4.151. Una de las formas en que se produce industrialmente el ácido fosfórico, H_3PO_4, comienza con la extracción de fósforo elemental de minerales que contienen fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$. El proceso transcurre en varias fases:
Fase A. Una mezcla de fosfato de calcio sólido, arena (dióxido de silicio, SiO_2) y coque (carbono) se calientan en un horno eléctrico a 1.400 °C para producir monóxido de carbono gaseoso, vapor de fósforo, P_4, y un compuesto sólido de calcio, silicio y oxígeno. Este compuesto tiene una composición porcentual en masa de 34,50 % de calcio, 24,18 % de silicio y 41,32 de oxígeno. El rendimiento del proceso es del 60,0 %.
Fase B. El fósforo se condensa a sólido, purifica, y se hace reaccionar con oxígeno del aire para producir decaóxido de tetrafósforo sólido, P_4O_{10}. El rendimiento de este proceso es del 85,0 %.
Fase C. El decaóxido de tetrafósforo reacciona con agua para producir una disolución acuosa de ácido fosfórico, H_3PO_4. El rendimiento del proceso es del 95,0 %.
a) Determine la fórmula empírica del compuesto obtenido de calcio, silicio y oxígeno.
b) Escriba las reacciones descritas en los procesos A, B y C.
c) Si dispone de 0,500 t del fosfato de calcio inicial, calcule la cantidad, en gramos, de ácido fosfórico puro que se obtendría.
d) Si con el ácido fosfórico obtenido se prepara, a 20 °C, una disolución del 75,0 % en masa y densidad 1,579 g mL^{-1}, calcule el volumen de disolución que se obtiene.
e) En ocasiones, se realiza la aproximación de que, en la preparación de disoluciones, los volúmenes son aditivos. Sabiendo que el ácido fosfórico puro tiene una densidad de 1,685 g mL^{-1}, calcule la variación de volumen que se produce cuando se prepara la disolución del apartado anterior.

(Asturias 2017)

a) Tomando una base de cálculo de 100 g del compuesto de calcio, silicio y oxígeno, y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica del mismo:

$$\left.\begin{aligned} 34{,}50\ \text{g Ca} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca}}{40{,}1\ \text{g Ca}} &= 0{,}860\ \text{mol Ca} \\ 24{,}18\ \text{g Si} \cdot \frac{1\ \text{mol Si}}{28{,}0\ \text{g Si}} &= 0{,}861\ \text{mol Si} \\ 41{,}32\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} &= 2{,}58\ \text{mol O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \left\{\begin{aligned} \frac{0{,}861\ \text{mol Si}}{0{,}860\ \text{mol Ca}} &= \frac{1\ \text{mol Si}}{1\ \text{mol Ca}} \\ \frac{2{,}58\ \text{mol O}}{0{,}860\ \text{mol Ca}} &= \frac{3\ \text{mol O}}{1\ \text{mol Ca}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \text{F. empírica: } CaSiO_3$$

b) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las tres fases del proceso son:

Fase A: $2\ Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\ SiO_2(s) + 10\ C(s) \rightarrow 10\ CO(g) + P_4(s) + 6\ CaSiO_3(s)$

Fase B: $P_4(s) + 5\ O_2(s) \rightarrow P_4O_{10}(s)$

Fase C: $P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(s) \rightarrow 4\ H_3PO_4(l)$

c) La cantidad de $Ca_3(PO_4)_2$ de la que se parte es:

$$0{,}500\ \text{t Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{10^6\ \text{g Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{1\ \text{t Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{310{,}3\ \text{g Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1{,}61 \cdot 10^3\ \text{mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

▪ Fase A con rendimiento del 60,0 %:

$$1{,}61 \cdot 10^3\ \text{mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1\ \text{mol P}_4}{2\ \text{mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot \frac{60{,}0\ \text{mol P}_4\ (\text{real})}{100\ \text{mol P}_4\ (\text{teórico})} = 483\ \text{mol P}_4$$

▪ Fase B con rendimiento del 85,0 %:

$$483\ \text{mol P}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}}{1\ \text{mol P}_4} \cdot \frac{85{,}0\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}\ (\text{real})}{100\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}\ (\text{teórico})} = 411\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}$$

▪ Fase C con rendimiento del 95,0 %:

$$411\ \text{mol P}_4\text{O}_{10} \cdot \frac{4\ \text{mol H}_3\text{PO}_4}{1\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}} \cdot \frac{95{,}0\ \text{mol H}_3\text{PO}_4\ (\text{real})}{100\ \text{mol H}_3\text{PO}_4\ (\text{teórico})} \cdot \frac{98{,}0\ \text{g H}_3\text{PO}_4}{1\ \text{mol H}_3\text{PO}_4} = 1{,}53 \cdot 10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4$$

d) La masa y volumen de disolución de H_3PO_4 de riqueza 75,0 % y densidad 1,579 g mL^{-1} que se obtiene son:

$$1{,}53{\cdot}10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{100\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \%}{75{,}0\ \text{g H}_3\text{PO}_4} = 2{,}04{\cdot}10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \%$$

$$2{,}04{\cdot}10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \% \cdot \frac{1\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \%}{1{,}579\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \%} = 1{,}29 \cdot 10^5\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \%$$

e) La masa y volumen de agua (densidad = 1,00 g mL^{-1}) que contiene la disolución anterior son:

$$2{,}04{\cdot}10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \% - 1{,}53{\cdot}10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4 = 5{,}10{\cdot}10^4\ \text{g H}_2\text{O} = 5{,}10{\cdot}10^4\ \text{mL H}_2\text{O}$$

El volumen que ocupa el H_3PO_4 (densidad = 1,685 g mL^{-1}) que contiene la disolución anterior es:

$$1{,}53{\cdot}10^5\ \text{g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mL H}_3\text{PO}_4}{1{,}685\ \text{g H}_3\text{PO}_4} = 9{,}08{\cdot}10^4\ \text{mL H}_3\text{PO}_4$$

Considerando volúmenes aditivos, el volumen que ocuparía esta disolución es:

$$9{,}08{\cdot}10^4\ \text{mL H}_3\text{PO}_4 + 5{,}10{\cdot}10^4\ \text{mL H}_2\text{O} = 1{,}42{\cdot}10^5\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 75{,}0\ \%$$

La contracción del volumen que se produce al mezclar soluto y disolvente:

$$1{,}42{\cdot}10^5\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ (\text{teórico}) - 1{,}29{\cdot}10^5\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ (\text{real}) = 1{,}30{\cdot}10^4\ \text{mL}$$

Expresado como porcentaje es:

$$\frac{1{,}30{\cdot}10^4\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ (\text{contracción})}{1{,}42{\cdot}10^5\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ (\text{teórico})} \cdot 100 = 9{,}15\ \%$$

4.152. En la trilogía *"El señor de los anillos"*, el novelista J.R.R. Tolkien describe que los anillos de poder eran joyas creadas por los Mirdain, altos herreros élficos. El oro se ouede extraer por lixiviación tratando las tierras auríferas que lo contenían con una disolución de cianuro de sodio, según la ecuación química siguiente:

$$4\ \text{Au(s)} + 8\ \text{NaCN(aq)} + \text{O}_2\text{(g)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 4\ \text{NaAu(CN)}_2\text{(aq)} + 4\ \text{NaOH(aq)} \quad (1)$$

Una vez se ha disuelto el oro, en forma de la especie $[Au(CN)_2]^-$, puede ser precipitado como metal de acuerdo con la siguiente ecuación química no ajustada:

$$[\text{Au(CN)}_2]^-\text{(aq)} + \text{Zn(s)} \rightarrow [\text{Zn(CN)}_4]^{2-}\text{(aq)} + \text{Au(s)} \quad (2)$$

a) Ajuste la ecuación química (2).
b) ¿Qué cantidad de oro (en g) se podría extraer a partir de 1.000 kg de tierras auríferas si estas presentan una media del 0,0190 % en masa de oro?
c) ¿Cuántos litros de una disolución de NaCN 0,0750 M se necesitarán para disolver la totalidad del oro?
d) ¿Qué cantidad (en g) de zinc se necesitará para recuperar el oro disuelto en forma de $[Au(CN)_2]^-$?
El oro puro es un material relativamente blando; para hacerlo más duro normalmente se alea con otros metales. Los anillos de oro suelen tener un porcentaje de oro del 75,0 % en masa (se dice que el anillo está realizado con oro de 18 kilates; el oro puro se designa como oro de 24 kilates).
e) Calcule el número de anillos de poder de 18 kilates, con un peso de 100 g por anillo, que los herreros élficos podrían haber forjado con el oro contenido en los 1.000 kg de tierras auríferas tratadas, suponiendo que en el proceso hay una pérdida del 10 %.
f) ¿Qué problema medioambiental puede provocar el uso de sales cianuradas en la minería del oro?

(Preselección Valencia 2017)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $[Au(CN)_2]^-$ y Zn es:

$$2\ [Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2\ Au(s)$$

b) La masa de Au que se puede extraer de la tierra aurífera es:

$$1.000\ \text{kg tierra} \cdot \frac{10^3\ \text{g tierra}}{1\ \text{kg tierra}} \cdot \frac{0{,}0190\ \text{g Au}}{100\ \text{g tierra}} = 190\ \text{g Au}$$

c) Relacionando Au con la disolución de NaCN:

$$190\ \text{g Au} \cdot \frac{1\ \text{mol Au}}{197\ \text{g Au}} \cdot \frac{8\ \text{mol NaCN}}{4\ \text{mol Au}} \cdot \frac{1\ \text{L NaCN 0,0750 M}}{0{,}0750\ \text{mol NaCN}} = 25{,}7\ \text{L NaCN 0,0750 M}$$

d) Relacionando Au con Zn:

$$190\ \text{g Au} \cdot \frac{1\ \text{mol Au}}{197\ \text{g Au}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ [Au(CN)_2]^-}{1\ \text{mol Au}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{2\ \text{mol}\ [Au(CN)_2]^-} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} = 31{,}5\ \text{g Zn}$$

e) El número de anillos de Au de 18 kt que se puede fabricar considerando unas pérdidas del 10 % es:

$$190\ \text{g Au} \cdot \frac{(100-10)\ \text{g Au (útil)}}{100\ \text{g Au (inicial)}} \cdot \frac{100\ \text{g Au 18 kt}}{75{,}0\ \text{g Au}} \cdot \frac{1\ \text{anillo}}{100\ \text{g Au 18 kt}} = 2{,}28\ \text{anillos} \rightarrow 2\ \text{anillos}$$

f) La extracción del oro con cianuro provoca problemas medioambientales debido a la elevada toxicidad de este.

4.153. Un estudiante derramasobre su mesa de trabajo el contenido de una disolución ácida durante el desarrollo de un experimento. En la etiqueta lee que la concentración de la disolución es de 0,100 g mL^{-1}. El nombre del ácido se ha borrado así que para averiguar de qué ácido se trata, coloca 5,00 mL de la disolución ácida en un matraz y le agrega NaOH hasta que se neutraliza por completo. El ácido requiere 0,5479 g de NaOH para su completa neutralización.
a) Calcule el peso molecular del ácido que se derramó.
b) ¿Cuál de los siguientes ácidos, habituales en el laboratorio, fue el que se derramó: H_2SO_4, HCl o HNO_3.
c) Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones de NaOH con cada uno de los ácidos.
d) Si en total se derramaron 200 mL de ácido, ¿cuántos gramos de NaOH será necesario uitlizar para neutralizar la totalidad del ácido?

(Jaén 2017)

a-b-c) Llamando HX al ácido desconocido, la cantidad de ácido contenida en la muestra es:

$$5{,}00\ \text{mL HX 0,100 g mL}^{-1} \cdot \frac{0{,}100\ \text{g HA}}{1{,}00\ \text{mL HX 0,100 g mL}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg HX}}{1\ \text{g HX}} = 500\ \text{mg HX}$$

La cantidad de NaOH que se consume en la neutralización de la muestra ácida es:

$$0{,}5479\ \text{g NaOH} \cdot \frac{10^3\ \text{mg NaOH}}{1\ \text{g NaOH}} \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{40{,}0\ \text{mg NaOH}} = 13{,}7\ \text{mmol NaOH}$$

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la reacciones de neutralización de un ácido monoprótico (HCl o HNO_3) y diprótico (H_2SO_4) son, respectivamente:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$HNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando la cantidad de NaOH y con la de ácido HX se obtiene la masa molar de este:

$$\frac{500\ \text{mg HX}}{13{,}7\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol HX}} = 36{,}5\ \text{g mol}^{-1}$$

$$\frac{500\ \text{mg HX}}{13{,}7\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{2\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol HX}} = 73{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

Las masas molares para los ácidos propuestos son:

Ácido HX	clorhídrico (HCl)	nítrico (HNO_3)	sulfúrico (H_2SO_4)
Masa molar (g mol^{-1})	36,5	63,0	98,1

Como la masa molar obtenida a partir de la reacción de neutralización coincide con la del ácido clorhídrico, quiere decir que esta es la sustancia problema.

d) La cantidad total de NaOH que se necesita para neutralizar todo el ácido es:

$$200\ \text{mL HCl 0,100 g mL}^{-1} \cdot \frac{13{,}7\ \text{mmol NaOH}}{5{,}00\ \text{mL HCl 0,100 g mL}^{-1}} \cdot \frac{40{,}0\ \text{mg NaOH}}{1\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mg NaOH}}{10^3\ \text{mg NaOH}} = 21{,}9\ \text{g NaOH}$$

4.154. Los microorganismos emplean reacciones redox para obtener energía y para poder crecer. Para crecer, estos generan ácidos nucleicos, enzimas, proteínas, carbohidratos y grasas, y con ellos nuevas células, por lo que el propio crecimiento del organismo ha de considerarse como parte de la reacción química.
Para generar energía y todos los compuestos relacionados con el crecimiento, los microorganismos necesitan nutrientes (materias primas), lo que incluye ciertos minerales (fosfatos, nitratos, etc.). Los microorganismos son relativamente específicos al tipo de nutrientes disponible, y muchas veces actúan en simbiosis con otras cepas.
Ciertos microorganismos, tales como la bacteria anaeróbica Syntrophus aciditrophicus son capaces de alimentarse de benzoatos (materia orgánica), que transforman en nuevos componentes celulares (crecimiento celular) a través de la reducción de sales inorgánicas (nitratos, por ejemplo) según la siguiente reacción ajustada:

$$17\ C_6H_5COO^- + 56\ NO_3^- + 56\ H^+ \rightarrow 10\ C_5H_7NO_2 + 23\ N_2 + 17\ HCO_3^- + 52\ CO_2 + 27\ H_2O$$

donde $C_5H_7NO_2$ representa la fórmula empírica de una célula que muestra, por ejemplo, que su contenido de nitrógeno representa alrededor de un 12 % de su peso total.
Se quiere utilizar una colonia de Syntrophus aciditrophicus para estudios de biorremediación de suelos en un sistema aislado con un volumen de 5 L, a 30 °C. Para ello, se prepara un suelo ácido artificial que contiene un 2,0 % en peso de benzoato de sodio, un 5,0 % en peso de nitrato de sodio y un 5,0 % en peso de nitrato de potasio, observándose la desaparición total del benzoato en el medio tras un periodo de incubación de una semana.
a) Indique el peso del suelo artificial que se ha preparado al observarse un aumento de la presión del sistema de 0,10 atm (considere que los gases se comportan idealmente).
b) Describa el aumento de población observado en dicha colonia, si se ha estimado que el peso de una célula es de aproximadamente 27 pg ($27 \cdot 10^{-12}$ g).
c) Indique la cantidad de agua necesaria para disolver el benzoato de sodio inicial si la concentración de una disolución saturada de benzoato de sodio es de 0,5 g mL^{-1}. ¿Cuál será la molalidad de dicha disolución? (La densidad de una disolución saturada de benzoato de sodio es de 1,17 g mL^{-1}).
d) Justifique las aproximaciones realizadas para la resolución del problema.

(País Vasco 2017)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas responsables del aumento de presión registrado es:

$$n = \frac{0{,}10\ \text{atm} \cdot 5{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}020\ \text{mol gas}$$

Relacionando la cantidad de gas producido con el benzoato de sodio que contiene el suelo:

$$0{,}020\ \text{mol gas} \cdot \frac{17\ \text{mol } C_6H_5COONa}{(23 + 52)\ \text{mol gas}} \cdot \frac{144{,}0\ \text{g } C_6H_5COONa}{1\ \text{mol } C_6H_5COONa} = 0{,}65\ \text{g } C_6H_5COONa$$

$$0{,}65\ \text{g } C_6H_5COONa \cdot \frac{100\ \text{g suelo}}{2{,}0\ \text{g } C_6H_5COONa} = 33\ \text{g suelo}$$

b) Relacionando la cantidad de gas producido con $C_5H_7NO_2$ (células):

$$0{,}020\ \text{mol gas} \cdot \frac{10\ \text{mol}\ C_5H_7NO_2}{(23+52)\ \text{mol gas}} \cdot \frac{113{,}0\ \text{g}\ C_5H_7NO_2}{1\ \text{mol}\ C_5H_7NO_2} = 0{,}30\ \text{g}\ C_5H_7NO_2\ \text{(células)}$$

Relacionando esta masa con la de cada célula se obtiene el número de estas que se ha formado:

$$0{,}30\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{célula}}{27 \cdot 10^{-12}\ \text{g}} = 1{,}1 \cdot 10^{10}\ \text{células}$$

c) Relacionando la cantidad de C_6H_5COONa del suelo con concentración de la disolución:

$$0{,}65\ \text{g}\ C_6H_5COONa \cdot \frac{1\ \text{mL disolución}}{0{,}50\ \text{g}\ C_6H_5COONa} \cdot \frac{1{,}17\ \text{g disolución}}{1\ \text{mL disolución}} = 1{,}5\ \text{g disolución}$$

La masa de agua que necesita para disolver el soluto es:

$$1{,}5\ \text{g disolución} - 0{,}65\ \text{g}\ C_6H_5COONa = 0{,}85\ \text{g}\ H_2O$$

La contración molal de esta disolución es:

$$\frac{0{,}65\ \text{g}\ C_6H_5COONa}{0{,}85\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_5COONa}{144{,}0\ \text{mol}\ C_6H_5COONa} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} = 5{,}3\ \text{mol kg}^{-1}$$

d) En el apartado a) se ha considerado que el volumen ocupado por el suelo es despreciable frente al volumen del recipiente.

En el apartado b) se ha considerado que la masa molecular del $C_5H_7NO_2$ (113 u) coincide con la masa de una célula (27 pg).

4.155. El carbonato de sodio es un compuesto imprescindible como materia prima en la fabricación de numerosos productos, entre los que destacan, por ejemplo, los detergentes. A escala industrial, se obtiene a través del clásico proceso Solvay, desarrollado por el industrial belga Ernest Solvay hacia 1863, que desplazó a los procesos utilizados previamente por las importantes ventajas que presentaba: menor consumo energético, menor requisito de mano de obra y menos emisiones.
Las materias primas en el método Solvay son sal de roca (cloruro de sodio) y piedra caliza (carbonato de calcio). Sin embargo, la síntesis no se produce por reacción directa entre ambas materias primas, sino que se produce en varias etapas. La primera etapa se lleva a cabo en un horno, a unos 1.000 °C de temperatura, y consiste en la descomposición térmica del carbonato de calcio, produciendo dióxido de carbono.
En la segunda etapa, se hace pasar dióxido de carbono a través de una disolución de amoniaco en agua, y se forma un hidrogenocarbonato. Este se hace reaccionar en la tercera etapa con una disolución saturada de cloruro de sodio (salmuera), para formar hidrogenocarbonato de sodio.
La cuarta etapa consiste en la descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio, que da lugar al producto deseado y un gas que se emplea en una de las etapas anteriores del proceso. La quinta etapa consiste en hacer reaccionar entre sí todos los productos secundarios obtenidos en las diferentes etapas, para producir cloruro de calcio sólido como único producto residual, y reactivos empleados en las etapas anteriores.
Si se desean obtener 4,50 t al día de carbonato de sodio mediante el método Solvay:
a) Escriba y ajuste las reacciones involucradas en las distintas etapas del proceso.
b) Determine las toneladas diarias de piedra caliza y de sal de roca que se necesitan, si la piedra caliza contiene un 85,0 % de carbonato de calcio y la sal de roca un 95,0 % de cloruro de sodio.
c) Determine el volumen de dióxido de carbono, medido en condiciones normales, que se genera en la primera etapa.
d) Si la solubilidad del cloruro de sodio en agua a 100 °C es de 39,12 g por cada 100 mL de agua, determine la cantidad de agua diaria a esa temperatura que se requiere para preparar la salmuera.

(Pais Vasco 2017)

a) Las ecuaciones químicas de las cuatro etapas del proceso, debidamente ajustadas con el fin de obtener la reacción global del método Solvay son:

▪ Primera etapa:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

▪ Segunda etapa:

$$CO_2(g) + NH_3(g) + H_2O(l) \rightarrow NH_4HCO_3(aq)$$

▪ Tercera etapa:

$$NH_4HCO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow NaHCO_3(aq) + NH_4Cl(aq)$$

▪ Cuarta etapa:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

▪ Quinta etapa:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

$$Ca(OH)_2(aq) + 2\ NH_4Cl(aq) \rightarrow CaCl_2(s) + 2\ NH_3(g) + 2\ H_2O(l)$$

Sumando las ecuaciones correspondientes a las cuatro primeras etapas se obtiene que la ecuación química de la reacción global es:

$$CaCO_3(s) + 2\ NaCl(aq) \rightarrow CaCl_2(s) + Na_2CO_3(aq)$$

b) La cantidad diaria de Na_2CO_3 a obtener es:

$$1\ \text{día} \cdot \frac{4{,}50\ \text{t}\ Na_2CO_3}{\text{día}} \cdot \frac{10^6\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{t}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3} = 4{,}25 \cdot 10^4\ \text{mol}\ Na_2CO_3$$

Relacionando Na_2CO_3 con NaCl:

$$4{,}25 \cdot 10^4\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{2\ \text{mol NaCl}}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{58{,}5\ \text{g NaCl}}{1\ \text{mol NaCl}} = 4{,}97 \cdot 10^6\ \text{g NaCl}$$

Como se trata de sal de roca con 95,0 % de NaCl:

$$4{,}97 \cdot 10^6\ \text{g NaCl} \cdot \frac{100\ \text{g sal de roca}}{95{,}0\ \text{g NaCl}} \cdot \frac{1\ \text{t sal de roca}}{10^6\ \text{g sal de roca}} = 5{,}23\ \text{t sal de roca}$$

Relacionando Na_2CO_3 con $CaCO_3$:

$$4{,}25 \cdot 10^4\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} = 4{,}25 \cdot 10^6\ \text{g}\ CaCO_3$$

Como se trata de caliza con 85,0 % de $CaCO_3$:

$$4{,}25 \cdot 10^6\ \text{g}\ CaCO_3 \cdot \frac{100\ \text{g caliza}}{85{,}0\ \text{g}\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{t caliza}}{10^6\ \text{g caliza}} = 5{,}00\ \text{t caliza}$$

d) Relacionando la cantidad diaria de NaCl con el agua necesaria:

$$4{,}97 \cdot 10^6\ \text{g NaCl} \cdot \frac{100\ \text{cm}^3\ H_2O}{39{,}12\ \text{g NaCl}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ H_2O}{10^6\ \text{cm}^3\ H_2O} = 12{,}7\ \text{m}^3\ H_2O$$

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en O.Q.N. de Burgos 1998).

4.156. Los tioles son compuestos orgánicos que poseen un átomo de azufre unido a uno de hidrógeno y a una cadena hidrocarbonada R–SH. El primero de la serie es el metanotiol (CH_3SH) también conocido como mercaptano, un gas que tiene un olor fuerte desagradable. Debido precisamente a esa propiedad se añade al butano o metano (que son inodoros) para utilizarlo como advertencia de fuga. El mercaptano se produce de forma natural en la descomposición bacteriana de las proteínas, lo que ha propiciado su estudio como indicador de la degradación de los alimentos. Se sintetiza por la reacción entre el metanol y el sulfuro hidrógeno a 673 K, en presencia de un catalizador de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$CH_3OH(g) + H_2S(g) \rightarrow CH_3SH(g) + H_2O(g)$$

En un recipiente de 2,00 L de capacidad se introducen, a la temperatura de 673 K, ambos reactivos de modo que las presiones parciales en el momento de introducción del metanol y del sulfuro de hidrógeno son respectivamente, 3,20 atm y 2,80 atm.

a) Calcule la cantidad (en g) de metanotiol formado.

b) Calcule las presiones parciales (en atm) de todos los compuestos presentes, así como la presión total en el recipiente si al finalizar la reacción la temperatura se eleva a 750 K. (Suponga un rendimiento del 100 %).

(Preselección Valencia 2018)

a) Considerando comportamiento ideal, las cantidades de ambos reactivos son:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{3{,}20\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 673\ \text{K}} = 0{,}116\ \text{mol CH}_3\text{OH} \\ n &= \frac{2{,}80\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 673\ \text{K}} = 0{,}101\ \text{mol H}_2\text{S} \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{0{,}116\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{0{,}101\ \text{mol H}_2\text{S}} = 1{,}15$$

Como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que sobra CH_3OH, por lo que H_2S es el reactivo limitante que determina las cantidades de CH_3OH consumido y de CH_3SH y H_2O formados:

$$0{,}101\ \text{mol H}_2\text{S} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{1\ \text{mol H}_2\text{S}} = 0{,}101\ \text{mol CH}_3\text{OH}$$

$$0{,}116\ \text{mol CH}_3\text{OH (inicial)} - 0{,}101\ \text{mol CH}_3\text{OH (consumido)} = 0{,}0150\ \text{mol CH}_3\text{OH (exceso)}$$

Relacionando H_2S con CH_3SH:

$$0{,}101\ \text{mol H}_2\text{S} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{SH}}{1\ \text{mol H}_2\text{S}} \cdot \frac{48{,}1\ \text{g CH}_3\text{SH}}{1\ \text{mol CH}_3\text{SH}} = 4{,}86\ \text{g CH}_3\text{SH}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones ejercidas por los gases existentes en el recipiente al finalizar la reacción a 750 K son:

$$p_{\text{CH}_3\text{SH}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0{,}101\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 750\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 3{,}11\ \text{atm}$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0{,}0150\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 750\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}461\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los componentes:

$$p_\text{t} = p_{\text{CH}_3\text{SH}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (3{,}11 + 3{,}11 + 0{,}461)\ \text{atm} = 6{,}68\ \text{atm}$$

4.157. El biodiesel es un combustible líquido que se puede obtener a partir de recursos naturales renovables, y que puede sustituir al petrodiesel (el diésel común, obtenido del petróleo). Una de las fuentes mas habituales de biodiesel es el aceite de soja. El aceite de soja se hace reaccionar con un alcohol en medio básico, reacción que se denomina transesterificación, para producir los ésteres metílicos de ácidos grasos. Estos ésteres son los principales componentes del biodiesel.

En el caso del aceite de soja, este está compuesto mayoritariamente (75 % en masa) por un triglicérido llamado linoleína, $C_{57}H_{98}O_6$. Cuando se hace reaccionar linoleína con metanol, CH_3OH, se obtiene glicerina, $C_3H_8O_3$, y linoleato de metilo ,$C_{19}H_{34}O_2$, según la ecuación:

$$C_{57}H_{98}O_6(l) + 3\ CH_3OH(l) \rightarrow C_3H_8O_3(l) + 3\ C_{19}H_{34}O_2(l)$$

a) Calcule el volumen (en mL) de linoleato de metilo obtenido a partir de 1,0 g de aceite de soja, teniendo en cuenta que la reacción de transesterificación tiene un rendimiento del 75 %.

Un combustible comercial denominado "B-20" es una mezcla con un 20,0 % (en masa) de biodiesel (compuesto exclusivamente por linoleato de metilo) y un 80,0 % de petrodiesel.

b) Determine el volumen de aire (en litros), a 1 atm y 25 °C, necesario para quemar completamente el contenido del depósito de un automóvil lleno con 50,0 L de combustible B-20. El aire contiene un 21,0 % en volumen de O_2. Considere que la reacción de combustión del biodiesel y del petrodiesel pueden escribirse, respectivamente, como:

$$2\ C_{19}H_{34}O_2(l) + 53\ O_2(g) \rightarrow 38\ CO_2(g) + 34\ H_2O(l)$$

$$2\ C_{12}H_{26}(l) + 27\ O_2(g) \rightarrow 24\ CO_2(g) + 26\ H_2O(l)$$

c) Calcule la cantidad (en g) de CO_2 que se emite en la combustión de 1,0 kg de biodiesel y 1,0 kg de petrodiesel. Indique, razonadamente, cuál de los dos combustibles es más adecuado respecto de las emisiones de CO_2 generadas.

(Datos. Densidades (g mL^{-1}) linoleato de metilo = 0,889; combustible B-20 = 0,850).

(Preselección Valencia 2018)

a) La cantidad de linoleína contenida en cada gramo de aceite de soja es:

$$1{,}0\ \text{g aceite} \cdot \frac{75\ \text{g}\ C_{57}H_{98}O_6}{100\ \text{g aceite}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{57}H_{98}O_6}{846\ \text{g}\ C_{57}H_{98}O_6} = 8{,}9 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\ C_{57}H_{98}O_6$$

Relacionando linoleína con linoleato de metilo:

$$8{,}9 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\ C_{57}H_{98}O_6 \cdot \frac{3\ \text{mol}\ C_{19}H_{34}O_2}{1\ \text{mol}\ C_{57}H_{98}O_6} \cdot \frac{294\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2}{1\ \text{mol}\ C_{19}H_{34}O_2} = 0{,}78\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2$$

El volumen correspondiente considerando un rendimiento del 75 %:

$$0{,}78\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2 \cdot \frac{75\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2\ \text{(real)}}{100\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2\ \text{(teórico)}} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ C_{19}H_{34}O_2}{0{,}889\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2} = 0{,}66\ \text{mL}\ C_{19}H_{34}O_2$$

b) Las cantidades de cada uno de los componentes en 50,0 L de combustible B-20 son:

$$50{,}0\ \text{L B20} \cdot \frac{10^3\ \text{mL B20}}{1\ \text{L B20}} \cdot \frac{0{,}850\ \text{g B20}}{1\ \text{mL B20}} \cdot \frac{20{,}0\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2}{100\ \text{g B20}} = 8{,}50 \cdot 10^3\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2$$

$$50{,}0\ \text{L B20} \cdot \frac{10^3\ \text{mL B20}}{1\ \text{L B20}} \cdot \frac{0{,}850\ \text{g B20}}{1\ \text{mL B20}} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{26}}{100\ \text{g B20}} = 3{,}40 \cdot 10^4\ \text{g}\ C_{12}H_{26}$$

Relacionando cada combustible con el O_2 necesario para su combustión:

$$\left.\begin{array}{l} 8{,}50 \cdot 10^3\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_{19}H_{34}O_2}{294{,}0\ \text{g}\ C_{19}H_{34}O_2} \cdot \dfrac{53\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_{19}H_{34}O_2} = 766\ \text{mol}\ O_2 \\ 3{,}40 \cdot 10^4\ \text{g}\ C_{12}H_{26} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{26}}{170{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{26}} \cdot \dfrac{27\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_{12}H_{26}} = 2{,}70 \cdot 10^3\ \text{mol}\ O_2 \end{array}\right\} \rightarrow 3{,}47 \cdot 10^3\ \text{mol}\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(3{,}47\cdot10^3\ \text{mol O}_2)\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{atm}} = 8{,}47\cdot10^4\ \text{L O}_2$$

Relacionando O_2 con aire:

$$8{,}47\cdot10^4\ \text{L O}_2\cdot\frac{100\ \text{L aire}}{21{,}0\ \text{L O}_2} = 4{,}04\cdot10^5\ \text{L aire}$$

c) Relacionando la cantidad de combustible con la de CO_2 que cada uno produce:

$$1{,}00\ \text{kg C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2\cdot\frac{10^3\ \text{g C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2}{1\ \text{kg C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2}{294{,}0\ \text{g C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2}\cdot\frac{19\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2}\cdot\frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 2{,}84\cdot10^3\ \text{g CO}_2$$

$$1{,}00\ \text{kg C}_{12}\text{H}_{26}\cdot\frac{10^3\ \text{g C}_{12}\text{H}_{26}}{1\ \text{kg C}_{12}\text{H}_{26}}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_{12}\text{H}_{26}}{170{,}0\ \text{g C}_{12}\text{H}_{26}}\cdot\frac{12\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_{12}\text{H}_{26}}\cdot\frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 3{,}10\cdot10^3\ \text{g CO}_2$$

A la vista de la masa de CO_2 emitido por la misma cantidad de combustible, es menos contaminante el biodiesel, $C_{19}H_{34}O_2$.

4.158. El carbonato de calcio sólido se descompone, por acción del calor, en óxido de calcio (s) y dióxido de carbono (g). En un recipiente cerrado de 250 mL a 17 °C, el aire ejerce una presión de 720 mmHg. Se introducen en el recipiente 0,800 g de un carbonato de calcio impuro: se eleva la temperatura hasta su descomposición total y cuando se enfría a 80 °C la presión en el recipiente es de 1.500 mmHg. Si se considera despreciable el volumen ocupado por los sólidos, calcule:
a) Riqueza del carbonato de calcio.
b) Fracción molar y porcentaje en volumen del dióxido de carbono en la mezcla gaseosa final.

(Cantabria 2018)

a) La ecuación química correspondiente a la obtención de CaO a partir de $CaCO_3$ es:

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

La presión ejercida por el $CO_2(g)$ formado proporciona la cantidad de $CaCO_3$ descompuesto que se encontraba inicialmente en el recipiente. Considerando comportamiento ideal:

$$n_0 = \frac{720\ \text{mmHg}\cdot250\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(17+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}\cdot\frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 1{,}00\cdot10^{-2}\ \text{mol aire}$$

$$n_\text{f} = \frac{1.500\ \text{mmHg}\cdot250\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(80+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}\cdot\frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 1{,}70\cdot10^{-2}\ \text{mol (aire + CO}_2\text{)}$$

La cantidad de CO_2 formado es:

$$1{,}70\cdot10^{-2}\ \text{mol (aire + CO}_2\text{)} - 1{,}00\cdot10^{-2}\ \text{mol aire} = 7{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con $CaCO_3$:

$$7{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol CO}_2\cdot\frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2}\cdot\frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 0{,}701\ \text{g CaCO}_3$$

Relacionando $CaCO_3$ con la muestra inicial se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{0{,}701\ \text{g CaCO}_3}{0{,}800\ \text{g muestra}}\cdot100 = 87{,}6\ \%\ \text{CaCO}_3$$

b) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la fracción molar de cada gas proporciona su porcentaje en volumen:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{7{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol CO}_2}{1{,}70\cdot10^{-2}\ \text{mol (aire + CO}_2\text{)}} = 0{,}416 \quad\rightarrow\quad 41{,}6\ \%\ \text{(v/v) CO}_2$$

4.159. En la reacción de ácido clorhídrico con cinc se produce hidrógeno. Se trata una muestra de 109 g de zinc del 90,0 % de pureza con una disolución de ácido clorhídrico del 40,0 % de riqueza en peso y de densidad 1,198 g mL^{-1}.
a) Ajuste la reacción química.
Calcule:
b) El volumen de disolución de ácido clorhídrico necesario para la reacción completa.
c) El volumen de hidrógeno que se desprende medido en condiciones normales.
d) La masa de líquido que se obtendrá al hacer reaccionar el hidrógeno desprendido con un exceso de oxígeno.
e) El volumen de hidrógeno desprendido en la reacción química, medido a 1,5 atm y 30 °C, si se emplea la misma cantidad de zinc y se sustituye el ácido clorhídrico por ácido sulfúrico en exceso.

(Murcia 2018)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y Zn es:

$$2\ HCl(aq) + Zn(s) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

b) La cantidad de zinc contenida en la muestra es:

$$109\ g\ Zn\ 90{,}0\ \% \cdot \frac{90{,}0\ g\ Zn}{109\ g\ Zn\ 90{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{65{,}4\ g\ Zn} = 1{,}50\ mol\ Zn$$

Relacionando Zn con disolución de HCl:

$$1{,}50\ mol\ Zn \cdot \frac{2\ mol\ HCl}{1\ mol\ Zn} \cdot \frac{36{,}5\ g\ HCl}{1\ mol\ HCl} \cdot \frac{100\ g\ HCl\ 40{,}0\ \%}{40{,}0\ g\ HCl} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 40{,}0\ \%}{1{,}198\ g\ HCl\ 40{,}0\ \%} = 229\ mL\ HCl\ 40{,}0\ \%$$

c) Relacionando Zn con H_2:

$$1{,}50\ mol\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Zn} = 1{,}50\ mol\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el H_2 es:

$$V = \frac{(1{,}50\ mol\ H_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 33{,}4\ L\ H_2$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre H_2 y O_2 es:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$$

Relacionando Zn con disolución de HCl:

$$1{,}50\ mol\ H_2 \cdot \frac{2\ mol\ H_2O}{2\ mol\ H_2} \cdot \frac{18{,}0\ g\ H_2O}{1\ mol\ H_2O} = 27{,}0\ g\ H_2O$$

e) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

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

Si se emplea la misma cantidad de zinc y se cambia el HCl por H_2SO_4, la cantidad de H_2 que se obtiene es la misma ya que estequiometría entre Zn y H_2 es idéntica en ambas reacciones, asi que, considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el H_2 es:

$$V = \frac{(1{,}50\ mol\ H_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ K}{1{,}5\ atm} = 24{,}9\ L\ H_2$$

4.160. Un vaso de precipitados contiene 5,77 g de fósforo blanco y 5,77 g de oxígeno. La primera reacción que tiene lugar es la formación de óxido de fósforo(III), P_4O_6:

$$P_4(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow P_4O_6\,(s)$$

Si hay suficiente oxígeno presente, este puede reaccionar además con el óxido de fósforo formado para producir óxido de fósforo(V), P_4O_{10}:

$$P_4O_6(s) + 2\,O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$$

a) ¿Cuál es el reactivo limitante en cada una de las reacciones que tienen lugar?
b) ¿Cuál es la masa del óxido de fósforo(V) formado?
c) ¿Cuántos gramos y de qué reactivo permanecen en el vaso de precipitados sin reaccionar?

(Castilla y León 2018)

a) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 5{,}77\text{ g }O_2 \cdot \dfrac{1\text{ mol }O_2}{16{,}0\text{ g }O_2} = 0{,}180\text{ mol }O_2 \\[2ex] 5{,}77\text{ g }P_4 \cdot \dfrac{1\text{ mol }P_4}{16{,}0\text{ g }P_4} = 0{,}0465\text{ mol }P_4 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{0{,}0180\text{ mol }O_2}{0{,}0465\text{ mol }P_4} = 3{,}88$$

como la relación molar es mayor que 3 quiere decir que queda O_2 sin reaccionar, por lo que el P_4 es el reactivo limitante que determina las cantidades que reaccionan y se obtienen.

Relacionando P_4 con O_2 se obtiene la cantidad que se consume:

$$0{,}0465\text{ mol }P_4 \cdot \frac{3\text{ mol }O_2}{1\text{ mol }P_4} = 0{,}140\text{ mol }O_2$$

Realizando un balance de materia de O_2 se obtiene la cantidad de este en exceso y que se emplea en la siguiente reacción:

$$0{,}180\text{ mol }O_2\text{ (inicial)} - 0{,}140\text{ mol }O_2\text{ (consumido)} = 0{,}0400\text{ mol }O_2\text{ (exceso)}$$

Relacionando P_4 con P_4O_6 se obtiene la cantidad de este se forma y que se emplea en la siguiente reacción:

$$0{,}0465\text{ mol }P_4 \cdot \frac{1\text{ mol }P_4O_6}{1\text{ mol }P_4} = 0{,}0465\text{ mol }P_4O_6$$

La relación molar que se tiene para la segunda reacción es:

$$\frac{0{,}0400\text{ mol }O_2}{0{,}0465\text{ mol }P_4O_6} = 0{,}860$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda P_4O_6 sin reaccionar, por lo que el O_2 es el reactivo limitante que determina las cantidades que reaccionan y se obtienen.

b) Relacionando O_2 con P_4O_{10} se obtiene la cantidad de este se forma:

$$0{,}0400\text{ mol }O_2 \cdot \frac{1\text{ mol }P_4O_{10}}{2\text{ mol }O_2} \cdot \frac{284\text{ g }P_4O_{10}}{1\text{ mol }P_4O_{10}} = 5{,}68\text{ g }P_4O_{10}$$

c) Relacionando O_2 con P_4O_6 se obtiene la cantidad de este que se consume:

$$0{,}0400\text{ mol }O_2 \cdot \frac{1\text{ mol }P_4O_6}{2\text{ mol }O_2} = 0{,}0200\text{ mol }P_4O_6$$

Realizando un balance de materia de P_4O_6 se obtiene la cantidad de este en exceso y que queda en el vaso de precipitados:

$$0{,}0465\text{ mol }P_4O_6\text{ (inicial)} - 0{,}0200\text{ mol }P_4O_6\text{ (consumido)} = 0{,}0265\text{ mol }P_4O_6\text{ (exceso)}$$

$$0{,}0265\text{ mol }P_4O_6 \cdot \frac{220\text{ g }P_4O_6}{1\text{ mol }P_4O_6} = 5{,}83\text{ g }P_4O_6$$

4.161. Dos días después del despegue del Apolo XIII, el piloto Jack Swigert, pronunció la famosa frase *"Houston, tenemos un problema"*. La explosión de un tanque de dioxígeno líquido, inhabilitó el Módulo de Mando de modo que los tres tripulantes se vieron obligados a abortar la misión y a refugiarse en el Módulo Lunar. Este módulo había sido diseñado para soportar vitalmente únicamente a dos tripulantes durante un máximo de 72 horas, pero ahora debería alojar a tres astronautas durante el tiempo de regreso a la Tierra, calculado en cuatro días. Los técnicos de la NASA empezaron a realizar cálculos para comprobar si algunos suministros eran suficientes para el regreso.

a) Si se considera que el consumo promedio de $O_2(g)$ para una persona es de 280 mL por minuto (medido a 5 °C y 1 atm), calcule la cantidad (en g) de dioxígeno que sería necesaria para sostener la respiración de los tres ocupantes del módulo durante el tiempo de regreso.

b) El $O_2(g)$ se almacena en forma líquida. Calcule el volumen (en L) que ocupará el oxígeno líquido (densidad $O_2(l) = 1{,}141\ g\ cm^{-3}$) necesario para la supervivencia de los astronautas.

Los técnicos de la NASA evaluaron que el Módulo Lunar disponía de suficiente oxígeno, sin embargo, la cantidad de dióxido de carbono generada por la respiración de los astronautas podía ser una amenaza.

c) Calcule la cantidad total (en g) de CO_2 que podrían acumularse en el módulo como consecuencia de la respiración de sus ocupantes en los cuatro días. Suponga que dicho CO_2 se genera exclusivamente debido a la combustión de la glucosa, según la ecuación química no ajustada siguiente:

$$C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Para eliminar el exceso de CO_2, el Módulo Lunar disponía de filtros de aire que contenían hidróxido de litio disuelto en agua. Al circular el aire a través del filtro, el CO_2 se fija en forma de carbonato de litio, según la ecuación química no ajustada:

$$LiOH(aq) + CO_2(g) \rightarrow Li_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

d) Calcule la cantidad mínima (en kg) de LiOH (con una pureza del 98 %) que deben contener los filtros para eliminar al menos el 99 % del CO_2 generado como consecuencia de la respiración de los astronautas.

(Valencia 2018)

a) El volumen de O_2 consumido por los astronautas durante el viaje de regreso es:

$$3\ \text{astronautas} \cdot \frac{280\ \text{mL}\ O_2}{\text{astronauta min}} \cdot 4\ \text{días} \cdot \frac{1.440\ \text{min}}{1\ \text{día}} = 4{,}83 \cdot 10^6\ \text{mL}\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad correspondiente de O_2 es:

$$n = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot 4{,}83 \cdot 10^6\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (5 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 212\ \text{mol}\ O_2$$

La masa de O_2 es:

$$212\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{32{,}0\ \text{g}\ O_2}{1\ \text{mol}\ O_2} = 6{,}78 \cdot 10^3\ \text{g}\ O_2$$

b) Teniendo en cuenta la densidad, el volumen que ocupa el O_2 en estado líquido es:

$$6{,}78 \cdot 10^3\ \text{g}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mL}\ O_2}{1{,}141\ \text{g}\ O_2} \cdot \frac{1\ \text{L}\ O_2}{10^3\ \text{mL}\ O_2} = 5{,}95\ \text{L}\ O_2$$

c) Teniendo en cuenta que el O_2 se consume debido a la combustión de la glucosa de acuerdo con la siguiente ecuación química ajustada:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

y que a partir de esta se desprende el CO_2, la cantidad del mismo que se produce durante el viaje de regreso es:

$$212\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{6\ \text{mol}\ CO_2}{6\ \text{mol}\ O_2} = 212\ \text{mol}\ CO_2$$

La masa correspondiente es:

$$212 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 9{,}33 \cdot 10^3 \text{ g } CO_2$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de eliminación del CO_2 con LiOH:

$$LiOH(aq) + 2\ CO_2(g) \rightarrow Li_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando CO_2 con LiOH y teniendo en cuenta que se quiere eliminar el 99 % de este:

$$212 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{99 \text{ mol } CO_2 \text{ (eliminado)}}{100 \text{ mol } CO_2 \text{ (total)}} \cdot \frac{2 \text{ mol LiOH}}{1 \text{ mol } CO_2} = 420 \text{ mol LiOH}$$

La masa de sustancia con una riqueza del 98 % es:

$$420 \text{ mol LiOH} \cdot \frac{24{,}0 \text{ g LiOH}}{1 \text{ mol LiOH}} \cdot \frac{100 \text{ g LiOH 98 \%}}{98 \text{ g LiOH}} \cdot \frac{1 \text{ kg LiOH 98 \%}}{10^3 \text{ g LiOH 98 \%}} = 10{,}3 \text{ kg LiOH 98 \%}$$

4.162. La central térmica de *"Es Murterar"* produce energía eléctrica a partir de la combustión de carbón. Este carbón, procedente de Colombia, además de carbono también contiene otros elementos químicos como, por ejemplo, el azufre, el cual durante la combustión se convierte en dióxido de azufre, uno de los gases más contaminantes de la atmósfera. Además, en la atmósfera, este dióxido de azufre puede reaccionar con la molécula de dioxígeno y convertirse en trióxido de azufre, el cual combinado con agua da lugar a la formación de lluvia ácida.
a) Escriba y ajuste la reacción de formación de dióxido de azufre a partir de azufre elemental, de formación de trióxido de azufre a partir de dióxido de azufre y la formación de ácido sulfúrico a partir de trióxido de azufre.
b) Si en la central *"Es Murterar"* se quema un carbón con un contenido de azufre del 1,25 % (en masa), determine la masa de ácido sulfúrico que se produce por tonelada de carbón que se quema. Para este cálculo se ha de tener en cuenta que el rendimiento de la reacción de formación del dióxido de azufre es del 90,0 %, el de la reacción formación del trióxido de azufre es del 30,0 %, y para la reacción de formación ácido sulfúrico del 100 %.

(Baleares 2018)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del S es:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

La ecuación química correspondiente a la formación del SO_3 es:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

La ecuación química correspondiente a la formación del H_2SO_4 es:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

b) La cantidad de SO_2 que se produce a partir del carbón es:

$$1{,}00 \text{ t carbón} \cdot \frac{10^6 \text{ g carbón}}{1 \text{ t carbón}} \cdot \frac{1{,}25 \text{ g S}}{100 \text{ g carbón}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}1 \text{ g S}} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} = 389 \text{ mol } SO_2$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 90,0 %:

$$389 \text{ mol } SO_2 \text{(teórico)} \cdot \frac{90{,}0 \text{ mol } SO_2 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } SO_2 \text{ (teórico)}} = 350 \text{ mol } SO_2$$

La cantidad de SO_3 que se produce a partir del SO_2 teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 30,0 % es:

$$350 \text{ mol } SO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_3}{1 \text{ mol } SO_2} \cdot \frac{30{,}0 \text{ mol } SO_3 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } SO_3 \text{ (teórico)}} = 105 \text{ mol } SO_3$$

La cantidad de H_2SO_4 que se produce a partir del SO_3 teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 100 % es:

$$105\ \text{mol SO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol SO}_3} \cdot \frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\ \text{kg H}_2\text{SO}_4}{10^3\ \text{g H}_2\text{SO}_4} = 10{,}3\ \text{kg H}_2\text{SO}_4$$

4.163. El $MgCO_3$ reacciona con ácido clorhídrico para dar cloruro de magnesio, $MgCl_2$, dióxido de carbono, CO_2, y agua.
a) Calcule el volumen de HCl, de densidad 1,095 g mL^{-1} y del 20,0 % en masa que se necesitará para que reaccione con 30,4 g de $MgCO_3$.
b) Si en proceso anterior se han obtenido 7,40 L de CO_2, medidos a 1 atm y 27 °C, ¿cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

(Córdoba 2018)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $MgCO_3$ y HCl es:

$$MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando la cantidad de $MgCO_3$ con la de HCl:

$$30{,}4\ \text{g MgCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol MgCO}_3}{84{,}3\ \text{g MgCO}_3} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol MgCO}_3} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 26{,}3\ \text{g HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 20,0 % y densidad 1,095 g mL^{-1}:

$$26{,}3\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 20,0 \%}}{20{,}0\ \text{g HCl}} \cdot \frac{100\ \text{mL HCl 20,0 \%}}{1{,}095\ \text{g HCl 20,0 \%}} = 120\ \text{mL HCl 20,0 \%}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de gas producido es:

$$n = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 7{,}40\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}300\ \text{mol CO}_2$$

La cantidad de gas que debería obtenerse a partir de la masa inicial de $MgCO_3$ es:

$$30{,}4\ \text{g MgCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol MgCO}_3}{84{,}3\ \text{g MgCO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol MgCO}_3} = 0{,}306\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando esta cantidad con la obtenida experimentalmente se obtiene el rendimiento del proceso:

$$\eta = \frac{0{,}300\ \text{mol CO}_2\ \text{(real)}}{0{,}360\ \text{mol CO}_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 83{,}3\ \%$$

4.164. Se dispone de una mezcla formada únicamente por carbonato de calcio y carbonato de magnesio, en proporciones desconocidas. Por calentamiento a elevadas temperaturas cada uno de los carbonatos se descompone produciendo el óxido metálico correspondiente y desprendiéndose dióxido de carbono.
a) Calcule la composición de la mezcla (expresada en % de cada carbonato) sabiendo que al calentar 20,0 g de la misma se han producido 10,0 g de dióxido de carbono.
b) ¿Cuál sería el volumen de este gas desprendido si la descomposición ha ocurrido a 800 °C y 912 mmHg?
b) El óxido de calcio, también conocido como cal viva, se utiliza como material de construcción y también en la regulación de numerosos procesos industriales, dado su carácter alcalino. Partiendo de 1.000 kg de la misma mezcla de carbonatos de calcio y magnesio, ¿cuántos gramos de óxido de calcio se generarían si solo se descompone el 80,0 % del carbonato de calcio presente en la mezcla?

(Jaén 2018)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de descomposición térmica son:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

Llamando x e y, respectivamente, a los moles de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ en la mezcla se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x\ \text{mol CaCO}_3 \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} + y\ \text{mol MgCO}_3 \cdot \frac{84{,}3\ \text{g MgCO}_3}{1\ \text{mol MgCO}_3} = 20{,}0\ \text{g mezcla}$$

Relacionando estas cantidades con el gas desprendido:

$$x \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CaCO_3} \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} + y \text{ mol } MgCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } MgCO_3} \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 10{,}0 \text{ g } CO_2$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$x = 0{,}171 \text{ mol } CaCO_3 \qquad y = 0{,}0560 \text{ mol } MgCO_3$$

Las masas correspondientes son:

$$0{,}171 \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{100{,}1 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 17{,}1 \text{ g } CaCO_3$$

$$0{,}0560 \text{ mol } MgCO_3 \cdot \frac{84{,}3 \text{ g } MgCO_3}{1 \text{ mol } MgCO_3} = 4{,}72 \text{ g } MgCO_3$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{17{,}1 \text{ g } CaCO_3}{20{,}0 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 85{,}5 \text{ \% } CaCO_3 \qquad \frac{4{,}72 \text{ g } MgCO_3}{20{,}0 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 14{,}5 \text{ \% } MgCO_3$$

b) Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$V = \frac{(10{,}0 \text{ g } CO_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15) \text{ K}}{912 \text{ mmHg}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}0 \text{ g } CO_2} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 16{,}7 \text{ L } CO_2$$

c) Considerando el porcentaje de conversión de $CaCO_3$ en CaO:

$$1.000 \text{ kg mezcla} \cdot \frac{85{,}5 \text{ kg } CaCO_3}{100 \text{ kg mezcla}} \cdot \frac{10^3 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ kg } CaCO_3} \cdot \frac{80{,}0 \text{ g } CaCO_3 \text{ (convertido)}}{100 \text{ g } CaCO_3 \text{ (total)}} = 6{,}84 \cdot 10^5 \text{ g } CaCO_3$$

$$6{,}84 \cdot 10^5 \text{ g } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{100{,}1 \text{ g } CaCO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol } CaCO_3} \cdot \frac{56{,}1 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{1 \text{ kg CaO}}{10^3 \text{ g CaO}} = 383 \text{ kg CaO}$$

4.165. El titanio es un metal ligero y resistente a la corrosión que se usa en la industria aeronáutica. También se utilizó este metal, por razones estructurales y estéticas, en la cubierta del museo Guggenheim-Bilbao. El proceso de obtención a partir del dióxido de titanio, que se encuentra en la naturaleza en forma de mineral rutilo, se realiza en dos etapas:

$$TiO_2(s) + 2\,C(s) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(g) + 2\,CO(g)$$

$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \rightarrow Ti(s) + 2\,MgCl_2(s)$$

Calcule:

a) La cantidad de titanio (en t) que se podría obtener a partir de una tonelada de rutilo, con un contenido del 96,0 % en dióxido de titanio, si el rendimiento del proceso fuera del 80,0 % en la primera etapa y del 70,0 % en la segunda.

b) ¿Cuál sería la cantidad de titanio (en t) que podría obtenerse si 35,40 t de tetracloruro de titanio se tratasen con 11,3 t de magnesio en las condiciones anteriores.

c) Si a partir del mineral de rutilo disponible se pretendiera la obtención de 1 t de titanio, ¿de qué cantidad de mineral se debería partir?

d) Si la tonelada de titanio se emplease en obtener 1,60 t de una aleación aluminio-titanio, ¿cuál sería la composición de la aleación expresada en % en masa?

(Preselección Valencia 2019)

a) La cantidad de TiO_2 contenida en la tonelada de mineral rutilo es:

$$1{,}00 \text{ t rutilo} \cdot \frac{10^6 \text{ g rutilo}}{1{,}00 \text{ t rutilo}} \cdot \frac{96{,}0 \text{ g } TiO_2}{100 \text{ g rutilo}} \cdot \frac{1 \text{ mol } TiO_2}{82{,}9 \text{ g } TiO_2} = 1{,}16 \cdot 10^4 \text{ mol } TiO_2$$

Relacionando TiO_2 con Ti teniendo en cuenta el rendimiento de ambas etapas:

$$1{,}16 \cdot 10^4 \text{ mol } TiO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } TiCl_4}{1 \text{ mol } TiO_2} \cdot \frac{80{,}0 \text{ mol } TiCl_4 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } TiCl_4 \text{ (teórico)}} = 9{,}28 \cdot 10^3 \text{ mol } TiCl_4$$

$$9{,}28\cdot10^3\ \text{mol TiCl}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol Ti}}{1\ \text{mol TiCl}_4} \cdot \frac{70{,}0\ \text{mol Ti (real)}}{100\ \text{mol Ti (teórico)}} \cdot \frac{50{,}9\ \text{g Ti}}{1\ \text{mol Ti}} \cdot \frac{1\ \text{t Ti}}{10^6\ \text{g Ti}} = 0{,}331\ \text{t Ti}$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 35{,}40\ \text{t TiCl}_4 \cdot \dfrac{10^6\ \text{g TiCl}_4}{1{,}00\ \text{t TiCl}_4} \cdot \dfrac{1\ \text{mol TiCl}_4}{192{,}9\ \text{g TiCl}_4} = 1{,}835\cdot10^5\ \text{mol TiCl}_4 \\ 11{,}3\ \text{t Mg} \cdot \dfrac{10^6\ \text{g Mg}}{1{,}00\ \text{t Mg}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Mg}}{24{,}3\ \text{g Mg}} = 4{,}65\cdot10^5\ \text{mol Mg} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{4{,}65\cdot10^5\ \text{mol Mg}}{1{,}835\cdot10^5\ \text{mol TiCl}_4} = 2{,}53$$

como la relación molar es mayor que 2 quiere decir que queda Mg sin reaccionar, por lo que el $TiCl_4$ es el reactivo limitante que determina las cantidades que reaccionan y se obtienen.

Relacionando $TiCl_4$ con Ti se obtiene la cantidad que se obtiene:

$$1{,}835\cdot10^5\ \text{mol TiCl}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol Ti}}{1\ \text{mol TiCl}_4} \cdot \frac{70{,}0\ \text{mol Ti (real)}}{100\ \text{mol Ti (teórico)}} \cdot \frac{50{,}9\ \text{g Ti}}{1\ \text{mol Ti}} \cdot \frac{1\ \text{t Ti}}{10^6\ \text{g Ti}} = 6{,}54\ \text{t Ti}$$

c) Relacionando Ti con el mineral rutilo:

$$1{,}00\ \text{t Ti} \cdot \frac{10^6\ \text{g Ti}}{1{,}00\ \text{t Ti}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ti}}{50{,}9\ \text{g Ti}} \cdot \frac{1\ \text{mol TiO}_2}{1\ \text{mol Ti}} \cdot \frac{82{,}9\ \text{g TiO}_2}{1\ \text{mol TiO}_2} \cdot \frac{100\ \text{g rutilo}}{96{,}0\ \text{g TiO}_2} \cdot \frac{1\ \text{t rutilo}}{10^6\ \text{g rutilo}} = 1{,}70\ \text{t rutilo}$$

d) Relacionando el Ti con la aleación se obtiene composición de esta es:

$$\frac{1{,}00\ \text{t Ti}}{1{,}60\ \text{t aleación}} \cdot 100 = 62{,}5\ \%\ \text{Ti} \qquad \rightarrow \qquad (100 - 62{,}5)\ \% = 37{,}5\ \%\ \text{Al}$$

4.166. El ácido sulfúrico concentrado, y en caliente, reacciona con el cobre formándose sulfato de cobre(II), dióxido de azufre y agua de acuerdo con la siguiente reacción ajustada:

$$2\ H_2SO_4(aq) + Cu(s) \rightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Se hace reaccionar, en caliente, una muestra de 6,50 g de cobre de riqueza 95,0 % (en masa) con 15,0 mL de ácido sulfúrico densidad 1,77 g mL^{-1} y riqueza del 85,0 % (en masa). Calcule:

a) La cantidad, en gramos, de ácido sulfúrico puro que hay en 1,00 mL de ácido sulfúrico concentrado.

b) La cantidad, en gramos, de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, que se obtendrá.

c) El volumen, en litros, de $SO_2(g)$ producido medido a 85 °C y 1,2 atm.

(Preselección Valencia 2019)

a) La masa de H_2SO_4 contenida en un mL de disolución concentrada es:

$$1{,}00\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 85{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}77\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 85{,}0\ \%}{1{,}00\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 85{,}0\ \%} \cdot \frac{85{,}0\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 85{,}0\ \%} = 1{,}50\ \text{g H}_2\text{SO}_4$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 15{,}0\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 85{,}0\ \% \cdot \dfrac{1{,}50\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 85{,}0\ \%} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4} = 0{,}229\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \\ 6{,}50\ \text{g Cu}\ 95{,}0\ \% \cdot \dfrac{95{,}0\ \text{g Cu}}{100\ \text{g Cu}\ 95{,}0\ \%} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} = 0{,}0972\ \text{mol Cu} \end{array}\right\}$$

La relación molar que se obtiene es:

$$\frac{0{,}229\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{0{,}0972\ \text{mol Cu}} = 2{,}36$$

Como esta relación molar es mayor que 2 quiere decir que queda H_2SO_4 sin reaccionar, por lo que el Cu es el reactivo limitante que determina las cantidades que reaccionan y se obtienen.

Relacionando Cu con $CuSO_4$ se obtiene la cantidad de este que se obtiene:

$$0{,}0972\ \text{mol Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol CuSO}_4}{1\ \text{mol Cu}} \cdot \frac{159{,}6\ \text{g CuSO}_4}{1\ \text{mol CuSO}_4} = 15{,}5\ \text{g CuSO}_4$$

c) Relacionando Cu con SO_2:

$$0{,}0972\ \text{mol Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol Cu}} = 1\ \text{mol SO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el SO_2 es:

$$V = \frac{(0{,}0972\ \text{mol SO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (85 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}2\ \text{atm}} = 0{,}29\ \text{L SO}_2$$

4.167. Se desean preparar 50,0 g de bromuro de hidrógeno mediante la reacción:

$3\ NaBr(s) + H_3PO_4(aq) \rightarrow 3\ HBr(g) + Na_3PO_4(aq)$

a) Determine la cantidad en gramos necesaria de cada reactivo considerando que el rendimiento de la reacción es del 80,0 % y que se emplea un 40,0 % en exceso de ácido.

b) Si en otro experimento paralelo se parte de 100 g de NaBr y de 100 mL de H_3PO_4 2,00 M y se obtienen 0,400 mol de HBr, ¿cuál es el rendimiento?

(Murcia 2019)

a) La cantidad de HBr a obtener teniendo en cuenta un rendimiento del 80,0 % es:

$$x\ \text{g HBr} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g HBr (real)}}{100\ \text{g HBr (teórico)}} \cdot \frac{1\ \text{mol HBr}}{80{,}9\ \text{g HBr}} = 50{,}0\ \text{g HBr} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}773\ \text{mol HBr}$$

Relacionando HBr con cada uno de los reactivos, considerando un exceso de ácido del 40,0 %:

$$0{,}773\ \text{mol HBr} \cdot \frac{3\ \text{mol NaBr}}{3\ \text{mol HBr}} \cdot \frac{102{,}9\ \text{g NaBr}}{1\ \text{mol NaBr}} = 79{,}5\ \text{g NaBr}$$

$$0{,}773\ \text{mol HBr} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_3\text{PO}_4}{3\ \text{mol HBr}} \cdot \frac{98{,}0\ \text{g H}_3\text{PO}_4}{1\ \text{mol H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{140\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ \text{(exceso)}}{100\ \text{g H}_3\text{PO}_4\ \text{(teórico)}} = 35{,}4\ \text{g H}_3\text{PO}_4$$

b) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 100\ \text{g NaBr} \cdot \dfrac{1\ \text{mol NaBr}}{102{,}9\ \text{g NaBr}} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mmol NaBr}}{1\ \text{mol NaBr}} = 972\ \text{mmol NaBr} \\ \\ 100\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 2{,}00\ \text{M} \cdot \dfrac{2{,}00\ \text{mmol H}_3\text{PO}_4}{1\ \text{mL H}_3\text{PO}_4\ 2{,}00\ \text{M}} = 972\ \text{mmol NaBr} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{972\ \text{mmol NaBr}}{972\ \text{mmol NaBr}} = 4{,}86$$

la relación molar obtenida es mayor que 3, lo quiere decir que queda NaBr sin reaccionar y que el H_3PO_4 es el reactivo limitante que determina la cantidad de HBr que se obtiene.

Relacionando H_3PO_4 con HBr:

$$200\ \text{mmol H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{3\ \text{mmol HBr}}{1\ \text{mmol H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol HBr}}{10^3\ \text{mmol HBr}} = 0{,}600\ \text{mol HBr}$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{0{,}400\ \text{mol HBr (real)}}{0{,}600\ \text{mol HBr (teórico)}} \cdot 100 = 66{,}7\ \%$$

4.168. El bismuto, situado en el grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, con número atómico 83 y símbolo químico Bi, es uno de los 10 metales conocidos desde la antigüedad. En los primeros tiempos, se le confundía, por su parecido, con el estaño y el plomo, y los mineros de la antigüedad, de la época de la alquimia, pensaban que se trataba de plata que aún no había terminado de hacerse del todo en la mina, de modo que lo llamaban tectum argenti (es decir, "plata haciéndose").
Se trata del elemento no radiactivo más pesado que existe, y no se encuentra de forma natural en el cuerpo humano ni en ninguna forma de vida en general. El bismuto es muy poco tóxico, aunque se trata de un metal pesado y está, en la Tabla Periódica, rodeado de metales de alta toxicidad y peligrosos para el medio ambiente. La toxicidad del plomo ha llevado a que se prohíba o restrinja su uso en la mayoría de aplicaciones en las que se empleaba, principalmente en la fabricación de proyectiles, dada su elevada densidad, o en la fabricación de aleaciones de bajo punto de fusión. En estos casos, y a pesar de su relativa escasez, el sustituto más habitual es el bismuto.
En estado natural, el bismuto se encuentra en las minas principalmente formando parte del mineral conocido como bismutina, un sulfuro de bismuto de fórmula Bi_2S_3. Normalmente, la bismutina se encuentra en vetas combinadas con otros minerales, y el bismuto se obtiene como co-producto en los procesos de obtención de otros metales, tales como oro, plata o cobre.
La obtención de bismuto en su forma metálica a partir de la bismutina se realiza en dos etapas. En la primera, se lleva a cabo un proceso de tostación de la bismutina en un horno a elevada temperatura y en presencia de aire. En este proceso, se produce la oxidación del Bi_2S_3 con el oxígeno del aire, para formar óxido de bismuto(III) y SO_2(g).
A continuación, en otro horno, se lleva a cabo la etapa de calcinación, también a elevada temperatura, en la que el óxido de bismuto(III) se reduce a bismuto metálico empleando carbón (C(s)). Junto con el metal, se produce en esta reacción el desprendimiento de CO_2(g).
a) Escriba y ajuste las reacciones que tienen lugar en el proceso de tostación de bismutina y en el proceso de calcinación, para obtener el bismuto metálico.
b) Determine el porcentaje en masa de bismuto que contiene la bismutina.
En una planta, se tratan 2,00 toneladas de mineral para obtener bismuto metálico. El contenido de bismutina en el mineral es del 34,0 %, ya que se haya mezclado con otros materiales.
c) Si se alimenta un exceso de oxígeno del 50,0 % con respecto al estequiométrico en el proceso de tostación, determine el volumen de aire, expresado en condiciones normales, que se necesitará emplear.
d) Determine la masa de bismuto que se obtendrá, si el rendimiento de la tostación es del 85,0 % y el de la calcinación del 96,0 %.

(País Vasco 2019)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las diferentes etapas de la obtención del bismuto son:

▪ Tostación del sulfuro (1ª etapa):

$$2\ Bi_2S_3(s) + 9\ O_2(g) \rightarrow 2\ Bi_2O_3(s) + 6\ SO_2(g)$$

▪ Calcinación del óxido (2ª etapa):

$$2\ Bi_2O_3(s) + 3\ C(s) \rightarrow 4\ Bi(s) + 3\ CO_2(g)$$

b) El porcentaje de Bi en el Bi_2S_3 es:

$$\frac{2\ \text{mol Bi}}{1\ \text{mol } Bi_2S_3} \cdot \frac{209{,}0\ \text{g Bi}}{1\ \text{mol Bi}} \cdot \frac{1\ \text{mol } Bi_2S_3}{466{,}0\ \text{g } Bi_2S_3} \cdot 100 = 89{,}7\ \%\ \text{Bi}$$

c) La cantidad de Bi_2S_3 contenida en el mineral es:

$$2{,}00\ \text{t mineral} \cdot \frac{10^6\ \text{g mineral}}{1\ \text{t mineral}} \cdot \frac{34{,}0\ \text{g } Bi_2S_3}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol } Bi_2S_3}{466{,}0\ \text{g } Bi_2S_3} = 1{,}46 \cdot 10^3\ \text{mol } Bi_2S_3$$

Relacionando Bi_2S_3 con O_2 y considerando un 50,0 % en exceso de este:

$$1{,}46 \cdot 10^3\ \text{mol } Bi_2S_3 \cdot \frac{9\ \text{mol } O_2}{2\ \text{mol } Bi_2S_3} \cdot \frac{150\ \text{mol } O_2\ \text{(exceso)}}{100\ \text{mol } O_2\ \text{(teórico)}} = 9{,}85 \cdot 10^3\ \text{mol } O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el aire es:

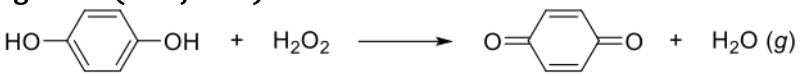
$$V = \frac{(9{,}85\cdot 10^3 \text{ mol } O_2)\cdot(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}}\cdot\frac{100 \text{ L aire}}{21{,}0 \text{ L } O_2} = 1{,}05\cdot 10^6 \text{ L aire}$$

c) Relacionando Bi_2S_3 con Bi teniendo en cuenta el rendimiento de cada etapa del proceso:

$$1{,}46\cdot 10^3 \text{ mol } Bi_2S_3\cdot\frac{2 \text{ mol } Bi_2O_3}{2 \text{ mol } Bi_2S_3}\cdot\frac{85{,}0 \text{ mol } Bi_2O_3 \text{ (real)}}{100 \text{ mol } Bi_2O_3 \text{ (teórico)}} = 1{,}24\cdot 10^3 \text{ mol } Bi_2O_3$$

$$1{,}24\cdot 10^3 \text{ mol } Bi_2O_3\cdot\frac{2 \text{ mol Bi}}{1 \text{ mol } Bi_2O_3}\cdot\frac{96{,}0 \text{ mol Bi (real)}}{100 \text{ mol Bi (teórico)}}\cdot\frac{209{,}0 \text{ g Bi}}{1 \text{ mol Bi}}\cdot\frac{1 \text{ t Bi}}{10^6 \text{ g Bi}} = 0{,}498 \text{ t Bi}$$

4.169. Los coleópteros, comúnmente conocidos como escarabajos, representan el orden de la clase de los insectos con más especies, con un total de unas 375.000. De hecho, se ha estimado que uno de cada diez animales vivos pertenece a este orden, lo que da una idea de su éxito. Este éxito se puede atribuir a su extraordinaria capacidad de adaptación natural, que les permite ocupar prácticamente cualquier hábitat.
Una de las especies que más fascinación ha despertado es la de los escarabajos bombarderos o escopeteros (Brachinus crepitans), que poseen un sistema de defensa único frente a sus depredadores naturales. Al igual que otros artrópodos, estos insectos emplean para-benzoquinona ($C_6H_4O_2$) como agente irritante. Sin embargo, estos escarabajos son capaces de expulsarla desde su abdomen a una velocidad de unos 10 m s^{-1} y temperaturas de unos 150 °C, utilizando una reacción explosiva.
El escarabajo tiene dos pequeñas pre-cámaras separadas en su abdomen. En una de ellas, almacena una disolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En la otra, almacena una disolución de hidroquinona ($C_6H_6O_2$). Para activar el mecanismo de defensa, el escarabajo inyecta un pulso de cada disolución desde las pre-cámaras hacia una pequeña cámara de mezcla situada también en su abdomen, donde se produce la reacción química siguiente (sin ajustar):



a consecuencia de la cual el producto se eyecta al exterior del escarabajo en forma gaseosa, acompañado de una pequeña explosión. El escarabajo repite la operación de forma sucesiva unas 20 veces, por término medio. Recientemente, la investigadora C. Ortiz y sus colaboradores (véase Science, 348 (2015) 563) han determinado que un volumen de mezcla de 4,7 μL (la capacidad aproximada de la cámara de mezcla del abdomen del escarabajo), con una masa estimada de 5,5 μg, genera la correspondiente explosión a través de la reacción con una energía de $4{,}0\cdot 10^{-3}$ J. La mezcla de reacción es una disolución acuosa que contiene un 10 % en peso de hidroquinona ($C_6H_6O_2$) y un 25 % en peso de peróxido de hidrógeno, y el rendimiento de la reacción es del 100 %.
a) Ajuste la reacción y calcule su entalpía, en kJ por mol de para-benzoquinona ($C_6H_4O_2$) producido.
b) Determine la densidad del producto dentro de la cámara de mezcla del escarabajo. ¿Cuál es la presión que soporta la cámara de mezcla antes de expulsar el gas al exterior?
c) Determine la densidad del producto eyectado, si se estima que ocupa un volumen de 5 cm^3.
d) Calcule la cantidad de para-benzoquinona ($C_6H_4O_2$) obtenida al repetir el escarabajo el proceso de eyección 20 veces.
e) Se ha pensado trasladar la reacción propuesta a un laboratorio, para producir la energía necesaria para satisfacer las necesidades eléctricas de una vivienda. ¿Qué cantidad de hidroquinona y de peróxido de hidrógeno se necesitaría para abastecer un consumo de 320 kWh?

(País Vasco 2019)

a) La ecuación química ajustada correspondiente al proceso propuesto es:

$$C_6H_6O_2 + H_2O_2(l) \rightarrow C_6H_4O_2 + 2\ H_2O(g)$$

Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. Las cantidades de ambos reactivos son:

$$\left.\begin{aligned} 5{,}5\ \mu\text{g mezcla} \cdot \frac{1\ \text{g mezcla}}{10^6\ \mu\text{g mezcla}} \cdot \frac{10\ \text{g } C_6H_6O_2}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_6H_6O_2}{110\ \text{g } C_6H_6O_2} &= 5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_6O_2 \\ 5{,}5\ \mu\text{g mezcla} \cdot \frac{1\ \text{g mezcla}}{10^6\ \mu\text{g mezcla}} \cdot \frac{25\ \text{g } H_2O_2}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O_2}{34{,}0\ \text{g } H_2O_2} &= 4{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol } H_2O_2 \end{aligned}\right\}$$

Como se observa, existen menos moles de $C_6H_6O_2$ y como la relación molar estequiométrica es 1:1, esta sustancia es el reactivo limitante que determina la cantidad de calor desprendido y de productos formados.

Relacionando la cantidad de $C_6H_6O_2$ y el calor desprendido se obtiene la entalpía de la reacción:

$$\frac{-4{,}0\cdot10^{-3}\ \text{J}}{5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_6O_2} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_6H_6O_2}{1\ \text{mol } C_6H_4O_2} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -800\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La densidad de la mezcla líquida en el interior de la cámara es:

$$\rho = \frac{5{,}5\ \mu\text{g mezcla}}{4{,}7\ \mu\text{L mezcla}} = 1{,}2\ \text{g L}^{-1}$$

La presión que existe en el interior de la cámara se debe a que como la reacción es explosiva todo lo que se encuentra en ella está en estado gaseoso.

- Los productos formados:

$$5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_6O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } C_6H_4O_2}{1\ \text{mol } C_6H_6O_2} = 5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_4O_2$$

$$5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_6O_2 \cdot \frac{2\ \text{mol } H_2O}{1\ \text{mol } C_6H_6O_2} = 1{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol } H_2O$$

- El reactivo en exceso:

$$4{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol } H_2O_2 - \left(5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_6O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O_2}{1\ \text{mol } C_6H_6O_2}\right) = 3{,}5\cdot10^{-8}\ \text{mol } H_2O_2$$

- El 65 % de agua que contiene la mezcla reaccionante inicial:

$$5{,}5\ \mu\text{g mezcla} \cdot \frac{1\ \text{g mezcla}}{10^6\ \mu\text{g mezcla}} \cdot \frac{65\ \text{g } H_2O}{100\ \text{g mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O}{18{,}0\ \text{g } H_2O} = 2{,}0\cdot10^{-7}\ \text{mol } H_2O$$

La cantidad total de sustancias gaseosas en la cámara es:

$$n = (5{,}0\cdot10^{-9} + 1{,}0\cdot10^{-8} + 3{,}5\cdot10^{-8} + 2{,}0\cdot10^{-7}) = 5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión es:

$$p = \frac{(2{,}5\cdot10^{-7}\ \text{mol } H_2O) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}}{4{,}7\ \mu\text{L}} \cdot \frac{10^6\ \mu\text{L}}{1\ \text{L}} = 1{,}9\ \text{atm}$$

c) La densidad de la mezcla eyectada que corresponde a los productos formados, el reactivo sobrante y el agua de la mezcla inicial es:

$$\rho = \frac{5{,}5\ \mu\text{g mezcla}}{5{,}0\ \text{cm}^3\ \text{mezcla}} \cdot \frac{1\ \text{g}}{10^6\ \mu\text{g}} = 1{,}1\cdot10^{-6}\ \text{g cm}^{-3}$$

d) Relacionando $C_6H_6O_2$ con $C_6H_6O_2$ se obtiene la masa producto irritante formado:

$$5{,}0\cdot10^{-9}\ \text{mol } C_6H_6O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } C_6H_4O_2}{1\ \text{mol } C_6H_6O_2} \cdot \frac{108\ \text{g } C_6H_4O_2}{1\ \text{mol } C_6H_4O_2} \cdot \frac{10^6\ \mu\text{g } C_6H_4O_2}{1\ \text{g } C_6H_4O_2} = 0{,}54\ \mu\text{g } C_6H_4O_2$$

La masa de sustancia eyectada después de 20 veces es:

$$20 \cdot (0{,}54\ \mu\text{g}) = 1{,}1\ \mu\text{g } C_6H_4O_2$$

e) Relacionando la energía a producir con la entalpía de la reacción se obtiene la cantidad de sustancia que se necesita producir:

$$320\ \text{kWh} \cdot \frac{3{,}6\cdot 10^6\ \text{J}}{1\ \text{kWh}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_4O_2}{800\ \text{kJ}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 1{,}44\cdot 10^3\ \text{mol}\ C_6H_4O_2$$

Relacionando el producto formado con cada reactivo se obtiene la cantidad de estos necesaria para producir esa cantidad de energía:

$$1{,}44\cdot 10^3\ \text{mol}\ C_6H_4O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_6O_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_4O_2} \cdot \frac{110\ \text{g}\ C_6H_6O_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_6O_2} = 1{,}58\cdot 10^5\ \text{g}\ C_6H_6O_2$$

$$1{,}44\cdot 10^3\ \text{mol}\ C_6H_4O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_4O_2} \cdot \frac{34{,}0\ \text{g}\ H_2O_2}{1\ \text{mol}\ H_2O_2} = 4{,}90\cdot 10^4\ \text{g}\ H_2O_2$$

5. TERMOQUÍMICA y TERMODINÁMICA

5.1. Calcule el cambio de energía de Gibbs a 25,0 °C para la reacción:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g)$$

¿Es exotérmica la reacción a esa temperatura? ¿Es espontánea?
Calcule el valor de K_p a esa temperatura.

Sustancia	HCl(g)	H_2(g)	Cl_2(g)
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–92,3	—	—
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	186,8	130,6	223,0

(Asturias 1993)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(\text{HCl}) = 2 \text{ mol HCl} \cdot \frac{-92{,}3 \text{ kJ}}{\text{mol HCl}} = -184{,}6 \text{ kJ}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del Cl_2(g) y H_2(g) ya que, por convenio, estos valores son nulos.

Se trata de una reacción exotérmica a 25,0 °C ya que $\Delta H° < 0$.

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = 2\ S°(\text{HCl}) - [S°(\text{Cl}_2) + S°(\text{H}_2)] =$$

$$= \left(2 \text{ mol HCl} \cdot \frac{186{,}8 \text{ J}}{\text{K mol HCl}}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130{,}6 \text{ J}}{\text{K mol H}_2}\right) - \left(1 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{223{,}0 \text{ J}}{\text{K mol Cl}_2}\right) = 20{,}00 \text{ J K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = -184{,}6 \text{ kJ} - (25{,}0 + 273{,}15 \text{ K}) \cdot (20{,}00 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -98{,}30 \text{ kJ}$$

Se trata de una reacción espontánea a 25,0 °C ya que $\Delta G° < 0$.

La relación entre K_p y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = -\text{RT} \ln K_p$$

El valor de la constante de equilibrio a 25,0 °C es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-98{,}30 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15) \text{ K}}\right) = 1{,}70 \cdot 10^{17}$$

5.2. En una empresa pretenden saber la temperatura a partir de la cual la combustión del monóxido de carbono será espontánea. ¿Qué temperatura les aconsejaría? ¿Podría decirles qué ocurrirá a 25,0 °C? Calcule la constante de equilibrio a 25,0 °C.

Sustancia	CO(g)	O_2(g)	CO_2(g)
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–110,5	—	–393,5
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	197,6	205,0	213,6

(Asturias 1995)

La ecuación química correspondiente a la combustión del CO es:

$$CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) = \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) = -283{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del O_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = S°(CO_2) - [S°(CO) + ½\ S°(O_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{197{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO}\right) - \left(½\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) = -86{,}50\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = -283{,}0\ \text{kJ} - (25{,}0 + 273{,}15\ \text{K}) \cdot (-86{,}50\ \text{J K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -257{,}2\ \text{kJ}$$

Se trata de una reacción espontánea a 25,0 °C ya que $\Delta G° < 0$.

Despejando la temperatura en la expresión anterior cuando $\Delta G° = 0$:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-283{,}0\ \text{kJ}}{-86{,}50\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 3.278\ \text{K}$$

La reacción es espontánea para $T < 3.278$ K, ya que para esos valores $\Delta G° < 0$.

La relación entre K_p y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

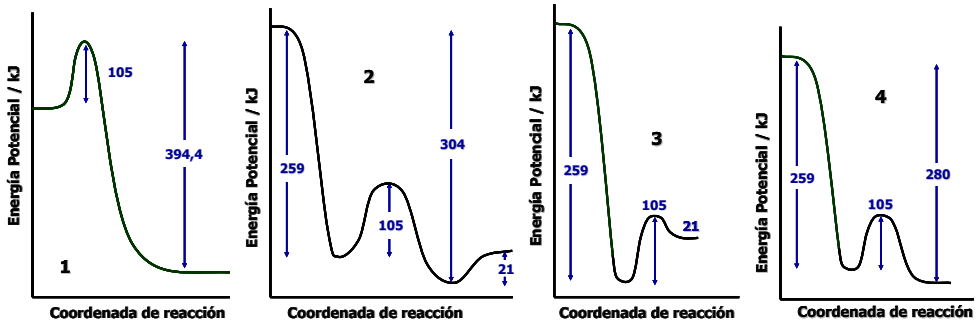
El valor de la constante de equilibrio a 25,0 °C es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-257{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 1{,}22 \cdot 10^{45}$$

5.3. El platino se utiliza como catalizador en los automóviles modernos. En la catálisis, el monóxido de carbono ($\Delta_f H° = -110{,}5$ kJ mol^{-1} y $\Delta_f G° = -137{,}3$ kJ mol^{-1}) reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono ($\Delta_f H° = -393{,}5$ kJ mol^{-1} y $\Delta_f G° = -394{,}4$ kJ mol^{-1}). Determine si:
a) La reacción es espontánea a 25 °C.
b) La reacción es endotérmica.
c) El valor de $\Delta S°$ para la reacción indicando si la entropía del sistema aumenta o disminuye.
La reacción catalítica total es simple pero el mecanismo de reacción en fase homogénea es complicado y con un gran número de pasos de reacción que son:

1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de O_2 ($\Delta H = -259$ kJ mol^{-1} de CO + O)
2) Energía de activación (105 kJ mol^{-1} de CO + O)
3) Formación/desorción de CO_2 ($\Delta H = 21$ kJ mol^{-1} de CO_2)

Esta reacción de la oxidación de CO a CO_2 catalizada por Pt se puede representar en un diagrama de energía. Justifique a cuál de los representados en la figura correspondería la respuesta correcta.



(Canarias 1997)

La ecuación química correspondiente a la oxidación catalítica del CO es:

$$CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de $\Delta G°$ de la reacción se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f G°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta G° = \Delta_f G°(CO_2) - \Delta_f G°(CO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-394{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-137{,}3 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -257{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f G°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Se trata de una reacción espontánea a 25 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

b) Para determinar si la reacción es endotérmica a 25 °C es necesario conocer el valor de $\Delta H°$ de la reacción. La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -283{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Se trata de una reacción exotérmica a 25 °C ya que el valor de $\Delta H° < 0$.

c) La relación entre $\Delta G°$ y $\Delta S°$ viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

El valor de $\Delta S°$ a 25 °C es:

$$\Delta S° = \frac{\Delta H° - \Delta G°}{T} = \frac{(-283{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - (-257{,}1\ \text{kJ mol}^{-1})}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = -86{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Como se observa, la entropía de la reacción disminuye.

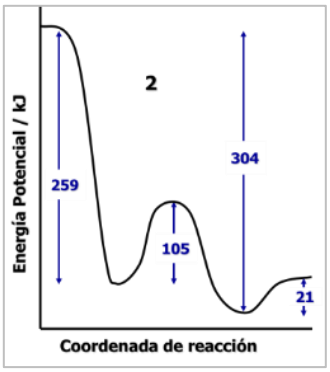
El siguiente diagrama de energía muestra las tres etapas del proceso de oxidación del CO a CO_2:

1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de O_2 ($\Delta H = -259$ kJ mol^{-1})

2) Energía de activación (105 kJ mol^{-1} de CO + O)

3) Formación/desorción de CO_2 ($\Delta H = 21$ kJ mol^{-1} de CO_2)

y además que, $\Delta H° = 21$ kJ – 304 kJ = –283 kJ.



5.4. Los alimentos que comemos sufren un proceso de degradación en nuestro organismo por el que le proporcionan a este la energía necesaria para el crecimiento y las funciones vitales. La ecuación de combustión de la glucosa es la que mejor describe el proceso:

$$C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

Si la cantidad de alimentos que una persona consume al día equivale a una ingesta de 856 g de glucosa, calcule:

a) La masa de CO_2 que se produce como consecuencia de la combustión de tal cantidad de glucosa.

b) La energía que se suministra al organismo.

c) El volumen de aire, medido a 17 °C y 1 atm, que se necesita para la total combustión de la cantidad indicada.

d) El incremento de peso que experimenta en un día esa persona por acumulación de glucosa si practica natación durante 35,0 minutos y consume en ese deporte 490 cal min^{-1}.

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $C_6H_{12}O_6(s) = -1.260$; $CO_2(g) = -393{,}5$; $H_2O(g) = -241{,}8$. El aire contiene un 21,0 % en volumen de oxígeno.)

(Murcia 1998) (Baleares 2015) (Castilla y León 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

El número de moles de $C_6H_{12}O_6$ es:

$$856\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} = 4{,}76\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6$$

Relacionando $C_6H_{12}O_6$ con CO_2:

$$4{,}76\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{6\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 1{,}26 \cdot 10^3\ \text{g}\ CO_2$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 6\ \Delta_f H°(H_2O) + 6\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_6H_{12}O_6) =$$

$$= \left(6\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{-1.260\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.552\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La energía suministrada diariamente al organismo es:

$$4{,}76\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{-2.552\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -1{,}21 \cdot 10^4\ \text{kJ}$$

c) Relacionando $C_6H_{12}O_6$ con O_2:

$$4{,}76\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{6\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 28{,}5\ \text{mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire consumido en el proceso es:

$$V = \frac{(28{,}5\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (17 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21{,}0\ \text{L O}_2} = 3{,}23 \cdot 10^3\ \text{L aire}$$

d) La cantidad de energía consumida practicando deporte es:

$$35{,}0\ \text{min} \cdot \frac{490\ \text{cal}}{\text{min}} \cdot \frac{4{,}18\ \text{J}}{1\ \text{cal}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 72{,}0\ \text{kJ}$$

Comparando esta cantidad con la aportada por la glucosa que se quema:

$$1{,}21 \cdot 10^4\ \text{kJ (total)} - 72\ \text{kJ (consumida)} = 1{,}20 \cdot 10^4\ \text{kJ (almacenada)}$$

Si se relaciona esta última cantidad con la glucosa de la que procede:

$$1{,}20 \cdot 10^4\ \text{kJ} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2.552\ \text{kJ}} \cdot \frac{180{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 846\ \text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

(Este último apartado, que solo ha sido propuesto en Castilla y León 2016 con valor diferente de la cantidad de glucosa aportada al organismo, proporciona un resultado absurdo ya que supone, de forma errónea, que el organismo humano solo consume glucosa practicando deporte e ignora el resto de procesos del metabolismo).

5.5. Dada la siguiente reacción en fase gaseosa (que es necesario ajustar):

amoníaco + oxígeno → monóxido de nitrógeno + agua

a) Calcule el calor de reacción estándar.

b) Calcule el calor absorbido o desprendido (especifique) cuando se mezclan 5,0 g de oxígeno con 5,0 g de amoníaco.

(Datos. Entalpías de formación estándar (kJ mol^{-1}): amoníaco = –46,0; monóxido de nitrógeno = 90,0; agua = –242)

(Extremadura 1998)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:

$$4\ \text{NH}_3(g) + 5\ \text{O}_2(g) \rightarrow 4\ \text{NO}(g) + 6\ \text{H}_2\text{O}(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 6\ \Delta_f H°(\text{H}_2\text{O}) + 4\ \Delta_f H°(\text{NO}) - 4\ \Delta_f H°(\text{NH}_3) =$$

$$= \left(6\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6\ \text{mol NO} \cdot \frac{90{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol NO}}\right) - \left(4\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{-46{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol NH}_3}\right) = -908\ \text{kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. Las cantidades de ambos reactivos son:

$$\left.\begin{array}{r} 5{,}0\ \text{g O}_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}_2}{32{,}0\ \text{g O}_2} = 0{,}16\ \text{mol O}_2 \\ \\ 5{,}0\ \text{g NH}_3 \dfrac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 0{,}29\ \text{mol NH}_3 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{0{,}16\ \text{mol O}_2}{0{,}29\ \text{mol NH}_3} = 0{,}55$$

Como se observa, la relación molar entre O_2 y NH_3 es menor que 5/4, lo cual quiere decir que sobra NH_3, por lo que se gasta todo el O_2 que es el reactivo limitante que determina la cantidad de calor desprendido ya que $\Delta H° < 0$.

Realcionando O_2 y entalpía:

$$0{,}16\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{-908\ \text{kJ}}{5\ \text{mol O}_2} = -29\ \text{kJ}$$

5.6. ¿Podría calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las siguientes ecuaciones?

$\frac{1}{2}\ Br_2(l) + e^- - 580\ kJ \rightarrow Br^-(aq)$
$\frac{1}{2}\ Br_2(l) + 15{,}0\ kJ \rightarrow \frac{1}{2}\ Br_2(g)$
$\frac{1}{2}\ Br_2(g) + 96{,}0\ kJ \rightarrow Br(g)$
$Br^-(g) - 351\ kJ \rightarrow Br^-(aq)$

Justifique la respuesta que obtenga interpretando cada una de las ecuaciones.

(Canarias 1998)

La afinidad electrónica, E_{ea}, es la energía que desprende un átomo en estado gaseoso cuando capta un electrón. Aplicada al bromo, es la energía asociada al siguiente proceso:

$$Br(g) + e^- \rightarrow Br^-(g) + E_{ea}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), sí que se puede calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las ecuaciones químicas propuestas que se pueden reescribir para obtener la ecuación química problema:

$\frac{1}{2}\ Br_2(l) + e^- - 580\ kJ \rightarrow Br^-(aq)$

$\frac{1}{2}\ Br_2(g) \rightarrow \frac{1}{2}\ Br_2(l) + 15{,}0\ kJ$

$Br(g) \rightarrow \frac{1}{2}\ Br_2(g) + 96{,}0\ kJ$

$Br^-(aq) \rightarrow Br^-(g) - 351\ kJ$

Sumando las ecuaciones químicas anteriores se obtiene:

$Br(g) \rightarrow Br^-(g) + 341\ kJ$ $\qquad E_{ea}\ (Br) = -341\ kJ\ mol^{-1}$

5.7. Las variaciones de entalpías normales de formación del butano, dióxido de carbono y agua líquida son: –126,1; –393,7 y –285,9 kJ mol^{-1}, respectivamente. Calcule la variación de entalpía en la reacción de combustión total de 3,00 kg de butano.

(Canarias 1998)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano, C_4H_{10}, es:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 5\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_4H_{10}) =$$
$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{-126{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_{10}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.878\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de C_4H_{10} que se quema:

$$3{,}00\ \text{kg}\ C_4H_{10} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_4H_{10}}{1\ \text{kg}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{-2.878\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = -1{,}49 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

5.8. Mediante la fotosíntesis las plantas transforman el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniendo la energía necesaria de la luz solar. Considerando la reacción:

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$

y sabiendo que a 25 °C y 1 atm:

Sustancia	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}O_6(s)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−393,5	−285,8	−1.273,3	0
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	213,6	69,9	212,1	205,0

En estas condiciones, determine:

a) La energía solar mínima necesaria para la formación de 9,00 g de glucosa por fotosíntesis.

b) ¿Se trata de un proceso espontáneo? Razone y fundamente su respuesta.

(Murcia 1999) (Cantabria 2014)

a) La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esa reacción se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)] - [6\ \Delta_f H°(CO_2) + 6\ \Delta_f H°(H_2O)] =$$
$$= \left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-1.273{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right) - \left(6\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(6\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 2.803\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La energía necesaria para sintetizar la cantidad de $C_6H_{12}O_6$ requerida es:

$$9{,}00\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{2.803\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = 140\ \text{kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como $\Delta H°$ ya es conocido, se calcula $\Delta S°$ a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [S°(C_6H_{12}O_6) + 6\ S°(O_2)\ ] - [6\ S°(CO_2) + 6\ S°(H_2O)] =$$
$$= \left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{212{,}1\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right) + \left(6\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) -$$

$$-\left(6\ \text{mol H}_2\text{O}\cdot\frac{69{,}9\ \text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}}\right)-\left(6\ \text{mol CO}_2\cdot\frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol CO}_2}\right)=-259\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La variación de energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ=(2.803\ \text{kJ mol}^{-1})-\left[(25+273{,}15)\ \text{K}\cdot(-259\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right]=2{,}88\cdot10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 25 °C, ya que $\Delta G^\circ>0$.

5.9. Determine la entalpía de la reacción correspondiente a la obtención del tetracloruro de carbono según la ecuación:

$$CS_2(l)+3\ Cl_2(g)\rightarrow CCl_4(l)+S_2Cl_2(l)$$

sabiendo que las entalpías de formación de $CS_2(l)$, $CCl_4(l)$ y $S_2Cl_2(l)$ son, respectivamente, 89,7; –135,44 y –143,5 kJ mol^{-1}.

Si las energías de enlace (kJ mol^{-1}) son, C–Cl = 322, Cl–Cl = 243, C=S = 477 y S-Cl = 255, estime la del enlace entre los átomos de azufre en el S_2Cl_2.

(Valencia 1999) (Castilla-La Mancha 2011)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ=\Sigma\ \nu_\text{p}\ \Delta_\text{f}H^\circ(\text{productos})-\Sigma\ \nu_\text{r}\ \Delta_\text{f}H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ=[\Delta_\text{f}H^\circ(CCl_4)+\Delta_\text{f}H^\circ(S_2Cl_2)]-[\ \Delta_\text{f}H^\circ(CS_2)]=$$

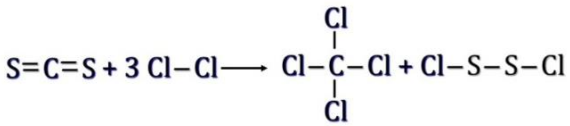
$$=\left(1\ \text{mol CCl}_4\cdot\frac{-135{,}44\ \text{kJ}}{\text{mol CCl}_4}\right)+\left(1\ \text{mol S}_2\text{Cl}_2\cdot\frac{-143{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol S}_2\text{Cl}_2}\right)-\left(1\ \text{mol CS}_2\frac{89{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol CS}_2}\right)=-369\ \text{kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_\text{f}H^\circ$ del $Cl_2(g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ=\Sigma\ \nu_\text{r}\ E_\text{enlace}\ (\text{rotos en reactivos})-\Sigma\ \nu_\text{p}\ E_\text{enlace}\ (\text{formados en productos})$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 2 mol de enlaces C=S y 3 mol de enlaces Cl–Cl, y se forman 4 mol de enlaces C–Cl, 2 mol de enlaces S–Cl y 1 mol de enlaces S–S.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H^\circ=[2\ E_{\text{C=S}}+3\ E_{\text{Cl–Cl}}]-[4\ E_{\text{C–Cl}}+2\ E_{\text{S–Cl}}+E_{\text{S–S}}]=$$

$$-369\ \text{kJ}=\left(2\ \text{mol C=S}\cdot\frac{477\ \text{kJ}}{\text{mol C=S}}\right)+\left(3\ \text{mol Cl–Cl}\cdot\frac{243\ \text{kJ}}{\text{mol Cl–Cl}}\right)-$$

$$-\left(4\ \text{mol C–Cl}\cdot\frac{322\ \text{kJ}}{\text{mol C–Cl}}\right)-\left(2\ \text{mol S–Cl}\cdot\frac{255\ \text{kJ}}{\text{mol S–Cl}}\right)-(1\ \text{mol S–S}\cdot E_{\text{S–S}})$$

Se obtiene, $E_{\text{S–S}}=-254\ \text{kJ mol}^{-1}$.

5.10. Calcule la variación de energía interna para el proceso de fusión de un mol de hielo a 0 °C y 1 atm, sabiendo que en estas condiciones el sistema absorbe 1.440 calorías.
(Datos. Densidad del hielo a 0 °C = 0,92 g cm^{-3}; densidad del agua líquida = 1,00 g cm^{-3}. Constante R = 0,082 atm L mol^{-1} K^{-1} = 1,98 cal mol^{-1} K^{-1}).

(Valencia 1999)

El proceso del que se desea saber la variación de energía interna es:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$$

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema, ΔU, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

donde Q es el calor por el sistema y W el trabajo realizado contra el sistema.

$$\Delta U = Q - p\Delta V \rightarrow \begin{cases} Q = \text{calor intercambiado por el sistema} \\ p\Delta V = \text{trabajo realizado contra el sistema} \end{cases}$$

$$W = p\Delta V = 1\ \text{atm} \cdot \left(18\ \text{g agua} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{agua}}{1\ \text{g agua}} - 18\ \text{g hielo} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{hielo}}{0{,}92\ \text{g hielo}}\right) = -1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{atm}}{\text{cm}^3}$$

Cambiando unidades:

$$-1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{atm}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} \cdot \frac{1{,}98\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}{0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = -0{,}030\ \text{cal}$$

Sustituyendo en la expresión de ΔU:

$$\Delta U = 1.440 - (-0{,}030) \approx 1.440\ \text{cal mol}^{-1}$$

Como se observa, cuando no aparecen gases en el proceso, el trabajo es despreciable comparado con el calor, lo cual es debido a la pequeña variación de volumen que se produce en el cambio de fase de sólido a líquido.

5.11. Los calores de combustión de la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, y del etanol, $C_2H_6O(l)$, son, –2.816,8 kJ mol^{-1}y –1.366,9 kJ mol^{-1}, respectivamente.
¿Cuál es el calor desprendido cuando se forma un mol de etanol por fermentación de glucosa?

(Galicia 1999)

La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_2H_6O(l) + 2\ CO_2(g)$$

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión de la glucosa y del etanol son, respectivamente:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g) + 2.816{,}8\ \text{kJ}$$

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) + 1.366{,}9\ \text{kJ}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g) + 2.816{,}8\ \text{kJ}$$

$$4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g) + 2.733{,}8\ \text{kJ} \rightarrow 2\ C_2H_6O(l) + 6\ O_2(g)$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_2H_6O(l) + 2\ CO_2(g) + 83{,}000\ \text{kJ}$$

Este valor de la entalpía corresponde a la cantidad de calor desprendido en la formación de 2 mol de C_2H_6O en la fermentación de glucosa; para un mol:

$$\frac{-83{,}000\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}} = -41{,}500\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.12. La "reacción de la termita" produce hierro por reducción del trióxido de dihierro con aluminio. Sabiendo que el calor de formación del óxido de aluminio es –400 kcal mol^{-1} y el del trióxido de dihierro –200 kcal mol^{-1}, calcule:
a) El calor liberado en la fabricación de 1,00 kg de hierro por la reacción de la termita.
b) ¿Cuántos gramos de agua podrían calentarse de 0 °C a 100 °C utilizando el calor liberado al formarse un mol de óxido de aluminio por la reacción de la termita?
(Dato. Calor específico del agua = 1,00 cal g^{-1} °C^{-1}).

(Castilla y León 2000)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de la termita es:

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(Al_2O_3) - \Delta_f H°(Fe_2O_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ Al_2O_3 \cdot \frac{-400\ \text{kcal}}{\text{mol}\ Al_2O_3}\right) - \left(1\ \text{mol}\ Fe_2O_3 \cdot \frac{-200\ \text{kcal}}{\text{mol}\ Fe_2O_3}\right) = -200\ \text{kcal mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del Al(s) y Fe(s) ya que, por convenio, estos valores son nulos.

Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de sustancia se obtiene el calor desprendido en el proceso:

$$1{,}00\ \text{kg Fe} \cdot \frac{10^3\ \text{g Fe}}{1\ \text{kg Fe}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{55{,}8\ \text{g Fe}} \cdot \frac{-200\ \text{kcal}}{2\ \text{mol Fe}} = -1{,}79 \cdot 10^3\ \text{kcal}$$

b) Considerando que el calentamiento del agua tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_{\text{reacción}} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_{\text{reacción}} = \text{calor cedido en la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$(m_{H_2O}\ C_{H_2O}\ \Delta T) + (n_{Al}\ \Delta H°) = 0$$

$$\left(m_{H_2O} \cdot 1{,}00 \frac{\text{cal}}{\text{g °C}} \cdot (100 - 0)\text{°C}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Al_2O_3 \cdot \frac{-200\ \text{kcal}}{\text{mol}\ Al_2O_3} \cdot \frac{10^3\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}}\right) = 0$$

Se obtiene, $m_{H_2O} = 2{,}00 \cdot 10^3$ g.

5.13. Para la descomposición del óxido de plata, a 298 K y 1 atm, según la ecuación química:

$$Ag_2O(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + ½\ O_2(g)$$

se sabe que ΔH = –30,6 kJ y ΔS = 60,2 J K^{-1}.
Calcule:
a) El valor de ΔG para esa reacción.
b) La temperatura a la que ΔG = 0. (Suponga que ΔH y ΔS no cambian con la temperatura y que se sigue estando a 1 atm).
c) La temperatura a la que será espontánea la reacción.

(Murcia 2000)

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = -30{,}6 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 60{,}2 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -48{,}5 \text{ kJ}$$

b-c) Despejando T en la expresión anterior cuando $\Delta G° = 0$:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-30{,}6 \text{ kJ}}{60{,}2 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -508 \text{ K}$$

Como se observa, se obtiene un valor absurdo de T, ya que se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

5.14. Calcule la variación de entalpía para la siguiente reacción:

$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CH_4(g) = -74{,}80$; $CO_2(g) = -393{,}5$; $H_2O(l) = -285{,}8$).

(Canarias 2000)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4) =$$

$$= \left(2 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } CH_4 \cdot \frac{-74{,}80 \text{ kJ}}{\text{mol } CH_4}\right) = -890{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.15. Un ciclista consume, durante las carreras, 40,0 kJ min^{-1} de energía por encima de sus necesidades normales. Calcule el volumen de una bebida energética, con una fracción molar 0,0200 de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, con densidad 1,35 g cm^{-3}, que ha de tomar para compensar las necesidades extra de energía al disputar una etapa de 6,00 horas.

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2 = -393{,}5$; $H_2O = -285{,}8$; $C_{12}H_{22}O_{11} = -2.225$).

(Extremadura 2000) (Castilla y León 2015)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 11\ \Delta_f H°(H_2O) + 12\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_{12}H_{22}O_{11}) =$$

$$= \left(11 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(12 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \frac{-2.225 \text{ kJ}}{\text{mol } C_{12}H_{22}O_{11}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -5.641 \text{ kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando el consumo energético de la carrera con la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de sacarosa que se necesita para la carrera:

$$6{,}00\ \text{h} \cdot \frac{60\ \text{min}}{\text{h}} \cdot \frac{-40{,}0\ \text{kJ}}{\text{min}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{-5.641\ \text{kJ}} = 2{,}55\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}$$

Para relacionar el número de moles de soluto con el volumen de disolución es preciso conocer el volumen que ocupa una cierta masa de disolución. Conviertiendo la fracción molar en razón molar:

$$\frac{0{,}0200\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{0{,}0200\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11} + 0{,}980\ \text{mol}\ H_2O} \rightarrow \frac{0{,}0200\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{0{,}980\ \text{mol}\ H_2O}$$

La masa de disolución que corresponde a esa razón molar es:

$$\left.\begin{array}{r} 0{,}0200\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \dfrac{342{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}} = 6{,}80\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11} \\ 0{,}980\ \text{mol}\ H_2O \cdot \dfrac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 17{,}6\ \text{g}\ H_2O \end{array}\right\} \rightarrow \quad 24{,}4\ \text{g disolución}$$

El volumen de disolución es:

$$24{,}4\ \text{g disolución} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{disolución}}{1{,}35\ \text{g disolución}} = 18{,}1\ \text{cm}^3\ \text{disolución}$$

El volumen de bebida energética que se necesita para la carrera es:

$$2{,}55\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \frac{18{,}1\ \text{cm}^3\ \text{disolución}}{0{,}0200\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{cm}^3\ \text{disolución}} = 2{,}31\ \text{L disolución}$$

(En Extremadura 2019 la energía consumida se expresa en kJ/s).

5.16. Calcule la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida, N_2H_4, a partir de los siguientes datos:

$2\ NH_3(g) + 3\ N_2O(g) \rightarrow 4\ N_2(g) + 3\ H_2O(l)$ $\Delta H° = -1.010$ kJ
$N_2O(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l)$ $\Delta H° = -312$ kJ
$2\ NH_3(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l)$ $\Delta H° = -143$ kJ
$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H° = -285$

Calcule, asimismo, la entalpía de combustión de la hidracina líquida en oxígeno siendo los productos de la reacción nitrógeno molecular y agua líquida.

(Sevilla 2000)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de la hidracina es:

$$N_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas pueden reescribirse como:

$$\frac{1}{4}[4\ N_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NH_3(g) + 3\ N_2O(g)] \qquad \Delta H° = \frac{1}{4}(+1.010\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$\frac{3}{4}[N_2O(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) + 3\ H_2O(l)] \qquad \Delta H° = \frac{3}{4}(-312\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$\frac{1}{4}[2\ NH_3(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l)] \qquad \Delta H° = \frac{1}{4}(-143\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$\frac{1}{4}[H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + ½\ O_2(g)] \qquad \Delta H° = \frac{1}{4}(+285\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$N_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) \qquad \Delta_f H° = +54{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la hidracina en O_2 es:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas propuestas pueden reescribirse como:

$$\frac{1}{4}[2\ NH_3(g) + 3\ N_2O(g) \rightarrow 4\ N_2(g) + 3\ H_2O(l)] \qquad \Delta H° = \frac{1}{4}(-1.010\ kJ\ mol^{-1})$$

$$\frac{3}{4}[N_2H_4(l) + 3\ H_2O(l) \rightarrow N_2O(g) + 3\ H_2(g)] \qquad \Delta H° = \frac{3}{4}(+312\ kJ\ mol^{-1})$$

$$\frac{1}{4}[N_2H_4(l) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NH_3(g) + ½\ O_2(g)] \qquad \Delta H° = \frac{1}{4}(+143\ kJ\ mol^{-1})$$

$$\frac{9}{4}[H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)] \qquad \Delta H° = \frac{9}{4}(-285\ kJ\ mol^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta_c H° = -624\ kJ\ mol^{-1}$$

5.17. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos entre C_5 y C_{10}. Calcule:
a) Calor desprendido en la combustión de 5,00 L de una gasolina que contiene 50,0 % de octano, 30,0 % de hexano y 20,0 % de pentano.
b) Las entalpías de formación del pentano y hexano.
c) Volumen de aire, medido en c.n., necesario para la combustión de 5,00 L de gasolina.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g) = -393$; $H_2O(l) = -286$; octano = –250.
$\Delta_c H°$ (kJ mol^{-1}): pentano = –3.537; hexano = –4.163.
Densidad de la gasolina = 0,830 g cm^{-3}. El aire contiene 21,0 % en volumen de O_2).

(Valencia 2000) (Sevilla 2016) (Granada 2016)

a) La masa de los 5,00 L de gasolina es:

$$5{,}00\ L\ gasolina \cdot \frac{10^3\ cm^3\ gasolina}{1\ L\ gasolina} \cdot \frac{0{,}830\ g\ gasolina}{1\ cm^3\ gasolina} = 4{,}15 \cdot 10^3\ g\ gasolina$$

Considerando la composición de la mezcla viene expresada como porcentaje en masa, el número de moles de cada componente en esa cantidad de gasolina es:

$$4{,}15 \cdot 10^3\ g\ gasolina \cdot \frac{20{,}0\ g\ C_5H_{12}}{100\ g\ gasolina} \cdot \frac{1\ mol\ C_5H_{12}}{72{,}0\ g\ C_5H_{12}} = 11{,}5\ mol\ C_5H_{12}$$

$$4{,}15 \cdot 10^3\ g\ gasolina \cdot \frac{30{,}0\ g\ C_6H_{14}}{100\ g\ gasolina} \cdot \frac{1\ mol\ C_6H_{14}}{86{,}0\ g\ C_6H_{14}} = 14{,}5\ mol\ C_6H_{14}$$

$$4{,}15 \cdot 10^3\ g\ gasolina \cdot \frac{50{,}0\ g\ C_8H_{18}}{100\ g\ gasolina} \cdot \frac{1\ mol\ C_8H_{18}}{114{,}0\ g\ C_8H_{18}} = 18{,}2\ mol\ C_8H_{18}$$

La entalpía de combustión del octano, C_8H_{18}, se puede calcular a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 9\ \Delta_f H°(H_2O) + 8\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_8H_{18}) =$$

$$= \left(9\ mol\ H_2O \cdot \frac{-286\ kJ}{mol\ H_2O}\right) + \left(8\ mol\ CO_2 \cdot \frac{-393\ kJ}{mol\ CO_2}\right) - \left(1\ mol\ C_8H_{18} \cdot \frac{-250\ kJ}{mol\ C_8H_{18}}\right) = -5{,}49 \cdot 10^3\ kJ\ mol^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Los calores desprendidos en la combustión de cada componente de la gasolina y el calor total son:

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= 11{,}5\ \text{mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{-3.537\ \text{kJ}}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}} = -4{,}07\cdot 10^4\ \text{kJ} \\ Q_2 &= 14{,}5\ \text{mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{-4.163\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} = -6{,}04\cdot 10^4\ \text{kJ} \\ Q_3 &= 18{,}2\ \text{mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{-5{,}49\cdot 10^3\ \text{kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} = -9{,}95\cdot 10^4\ \text{kJ} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad Q_\text{t} = -2{,}01\cdot 10^5\ \text{kJ}$$

b) A partir de la entalpía de combustión del pentano (l) se puede obtener su entalpía de formación:

$$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l}) + 8\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5\ \text{CO}_2(\text{g}) + 6\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción, para la ecuación citada:

$$\left(1\ \text{mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{-3.537\ \text{kJ}}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}}\right) = \left(6\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(5\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_\text{f}H°(\text{C}_5\text{H}_{12})$$

Se obtiene, $\Delta_\text{f}H°(\text{C}_5\text{H}_{12}) = -144\ \text{kJ mol}^{-1}$.

■ Repitiendo el proceso con la combustión del hexano (l):

$$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + \frac{19}{2}\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\ \text{CO}_2(\text{g}) + 7\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\left(1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{-4.163\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}}\right) = \left(7\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_\text{f}H°(\text{C}_6\text{H}_{14})$$

Se obtiene, $\Delta_\text{f}H°(\text{C}_6\text{H}_{14}) = -197\ \text{kJ mol}^{-1}$.

c) Relacionando los componentes de la gasolina con O_2:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= 11{,}5\ \text{mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{8\ \text{mol O}_2}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}} = 92{,}0\ \text{mol O}_2 \\ n_2 &= 14{,}5\ \text{mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{19\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol C}_6\text{H}_{14}} = 138\ \text{mol O}_2 \\ n_3 &= 18{,}2\ \text{mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{25\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol C}_8\text{H}_{18}} = 228\ \text{mol O}_2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad n_\text{t} = 458\ \text{mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire consumido en el proceso es:

$$V = \frac{(458\ \text{mol O}_2)\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{21{,}0\ \text{L O}_2} = 4{,}88\cdot 10^4\ \text{L aire}$$

(En Granada 2016 solo se preguntan los apartados a y b).

5.18. Se colocan 0,6325 g de ácido benzoico (sólido a temperatura ambiente) en una bomba calorimétrica (calorímetro adiabático que funciona a volumen constante). En el interior de la bomba, rodeando al reactor, hay 2,00 L de agua a temperatura inicial de 25,00 °C. La capacidad calorífica del calorímetro (excluyendo el agua) se ha determinado en un experimento anterior y es de 44,366 cal °C^{-1}. Tras la combustión completa de los 0,6325 g de ácido benzoico la temperatura del agua alcanza 26,97 °C. Calcule:
a) La energía interna de combustión por mol de ácido benzoico.
b) La entalpía de combustión por mol de ácido benzoico.
(Datos. $C_{\text{H}_2\text{O}}$ a 25 °C = 4,184 J g^{-1} K^{-1}; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ a 25 °C = 0,998 g mL^{-1}).

(Castilla y León 2001)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del ácido benzoico es:

$$C_6H_5COOH(s) + \frac{15}{2}\ O_2(g) \rightarrow 7\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Considerando que el calorímetro es un sistema aislado, en el que no entra ni sale calor, $Q_{sistema} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{sistema} = Q_{H_2O} + Q_{cal} + Q_V = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el } H_2O \\ Q_{cal} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_V = \text{calor desprendido en la combustión a } V \text{ cte.} \end{cases}$$

$$(m_{H_2O}\ C_{H_2O}\ \Delta T) + (k_{cal}\ \Delta T) + Q_V = 0$$

El calor desprendido en la combustión de la muestra es:

$$Q_V = -\left[\left(2{,}00\ \text{L} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} \cdot \frac{0{,}998\ \text{g}}{1\ \text{mL}} \cdot \frac{4{,}184\ \text{J}}{\text{g K}}\right) + \left(44{,}366\ \frac{\text{cal}}{\text{K}} \cdot \frac{4{,}184\ \text{J}}{1\ \text{cal}}\right)\right] \cdot (26{,}97 - 25{,}00)\ \text{K}$$

Se obtiene, $Q_V = -1{,}68 \cdot 10^4$ J.

Relacionando el calor con la cantidad de sustancia:

$$Q_V = \Delta U = \frac{-1{,}68 \cdot 10^4\ \text{J}}{0{,}6325\ \text{g}\ C_6H_5COOH} \cdot \frac{122{,}0\ \text{g}\ C_6H_5COOH}{1\ \text{mol}\ C_6H_5COOH} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -3.240\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La relación entre el calor molar a presión constante (ΔH) y el calor molar a volumen constante (ΔU) viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Siendo, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos = 7 – 15/2 = –0,5

Para la combustión de un mol de ácido benzoico:

$$\Delta H = (-3.240\ \text{kJ mol}^{-1}) + [(-0{,}5) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -3.241\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.19. En la combustión de 24,5 L de una mezcla de n_1 mol de etano y n_2 mol de propano, a 25 °C y 1 atm, se liberan 1.889 kJ.
a) Calcule el número total de moles ($n_1 + n_2$).
b) Escriba las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión del etano y del propano.
c) Calcule n_1 y n_2 e indique en qué cuantía contribuye cada gas a la entalpía total de la combustión.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): etano (g) = –85,00; propano (g) = –104,0; dióxido de carbono (g) = –393,5; agua (l) = –285,8).

(Castilla y León 2001) (Córdoba 2013)

a) Considerando comportamiento ideal se obtiene el número de moles de gas que integran la mezcla que se quema:

$$(n_1 + n_2) = \frac{1\ \text{atm} \cdot 24{,}5\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\text{K}} = 1{,}00\ \text{mol}$$

b-c) Las ecuaciones químicas correspondientes a las combustiones del etano y propano son, respectivamente:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

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

La variación de entalpía asociada a ambos procesos puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

- Combustión del C_2H_6:

$$\Delta H^\circ = 3\ \Delta_f H^\circ(H_2O) + 2\ \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_2H_6) =$$

$$= \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{-85{,}00\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6}\right) = -1.559\ \text{kJ mol}^{-1}$$

- Combustión del C_3H_8:

$$\Delta H^\circ = 4\ \Delta_f H^\circ(H_2O) + 3\ \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_3H_8) =$$

$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{-104{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_3H_8}\right) = -2.220\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Para calcular la composición de la mezcla combustible es preciso resolver el sistema formado por las siguientes ecuaciones:

$$\left.\begin{aligned} n_1\ \text{mol}\ C_2H_6 + n_2\ \text{mol}\ C_3H_8 &= 1{,}00\ \text{mol mezcla} \\ n_1\ \text{mol}\ C_2H_6 \frac{-1.559\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6} + n_2\ \text{mol}\ C_3H_8 \frac{-2.220\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_3H_8} &= -1.889\ \text{kJ} \end{aligned}\right\}$$

Se obtiene:

$$n_1 = 0{,}500\ \text{mol}\ C_2H_6 \qquad\qquad n_2 = 0{,}500\ \text{mol}\ C_3H_8$$

La contribución de cada gas a la entalpía de mezcla se calcula a partir del calor desprendido en la combustión de las cantidades de cada uno de los gases en la misma:

$$\frac{0{,}500\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \dfrac{-1.559\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6}}{1\ \text{mol mezcla} \cdot \dfrac{-1.889\ \text{kJ}}{\text{mol mezcla}}} \cdot 100 = 41{,}3\ \%\ C_2H_6$$

$$\frac{0{,}500\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \dfrac{-2.220\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_3H_8}}{1\ \text{mol mezcla} \cdot \dfrac{-1.889\ \text{kJ}}{\text{mol mezcla}}} \cdot 100 = 58{,}7\ \%\ C_3H_8$$

5.20. Un quemador industrial, alimentado con aire como comburente, consume 24,0 kg/h de butano como combustible. ¿Cuál es la potencia energética de este dispositivo?
¿Cuál es la composición de los gases emitidos a la atmósfera?
(Datos. Entalpía de combustión del butano = –689,98 kcal mol^{-1}. Composición aproximada del aire atmosférico: O_2 = 20,0 % y N_2 = 80,0 %).

(Galicia 2001)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano es:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

La cantidad de butano consumida es:

$$\frac{24{,}0\ \text{kg}\ C_4H_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_4H_{10}}{1\ \text{kg}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}} = 413\ \text{mol h}^{-1}$$

Relacionando la cantidad de gas con su entalpía de combustión se obtiene la potencia calorífica:

$$\frac{413\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{-689{,}98\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_4H_{10}} = -2{,}85 \cdot 10^5\ \text{kcal h}^{-1}$$

Los gases emitidos a la atmósfera son el CO_2 formado en la combustión (el H_2O es líquida) y el N_2 que acompaña al O_2 del aire.

Teniendo en cuenta que, de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla de gases la composición volumétrica coincide con la composición molar, el número de moles/h de cada gas emitido a la atmósfera es:

$$\left.\begin{array}{r} 413\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \dfrac{4\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = 1{,}65{\cdot}10^3\ \text{mol}\ CO_2 \\ 413\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \dfrac{13\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ C_4H_{10}} \cdot \dfrac{80{,}0\ \text{mol}\ N_2}{20{,}0\ \text{mol}\ O_2} = 1{,}07{\cdot}10^4\ \text{mol}\ N_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad 1{,}24{\cdot}10^4\ \text{mol mezcla}$$

Expresando el resultado como porcentaje en moles (volumen):

$$\frac{1{,}65{\cdot}10^3\ \text{mol}\ CO_2}{1{,}24{\cdot}10^4\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 13{,}3\ \%\ CO_2 \qquad \frac{1{,}07{\cdot}10^4\ \text{mol}\ N_2}{1{,}24{\cdot}10^4\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 86{,}7\ \%\ N_2$$

5.21. Para la reacción hipotética A + B → C + D, en determinadas condiciones, la energía de activación es 32 kJ mol^{-1}. Para la reacción inversa la energía de activación es 58 kJ mol^{-1}. Razone si la reacción dada es exotérmica o endotérmica.

(Canarias 2001)

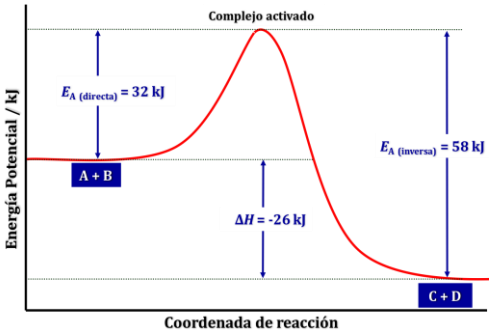
A partir del diagrama de entalpías correspondiente al proceso se deduce que la entalpía de reacción se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\Delta H = E_{\text{A (directa)}} - E_{\text{A (inversa)}}$$

El valor de ΔH para dicha reacción es:

$$\Delta H = (32 - 58)\ \text{kJ mol}^{-1} = -26\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El signo negativo de la entalpía indica que se trata de una reacción exotérmica.



5.22. Un recipiente cerrado y aislado del exterior a 25 °C y presión de 1 atm contiene 1,00 mol de hidrógeno molecular y 0,500 mol de oxígeno molecular. Por medio de una chispa eléctrica se provoca la explosión de la mezcla. Calcule la temperatura y la presión máximas conseguidas teóricamente por el vapor de agua formado en el proceso. El calor de formación del vapor de agua a volumen constante, C_V, es –57,50 kcal mol^{-1} y la capacidad calorífica a volumen constante del vapor de agua entre 25 °C y temperaturas muy elevadas es de 0,680 cal g^{-1} °C^{-1}.

(Baleares 2001)

Considerando que la formación del agua viene expresada por la siguiente ecuación química:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

y que se trata de cantidades estequiométricas y que, además, la reacción tiene lugar en un sistema aislado, en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_r + Q_V \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \\ Q_V = \text{calor absorbido por la agua a } V \text{ cte.} \end{cases}$$

$$\left.\begin{array}{r} Q_r = n\ \Delta_f H \\ Q_V = m\ C_V\ \Delta T \end{array}\right\} \rightarrow \quad n\ \Delta_f H + m\ C_V \Delta T$$

La temperatura que alcanza el vapor es:

$$\left(1{,}00\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-57{,}50\ \text{kcal}}{\text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{10^3\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}}\right) + \left(1{,}00\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{\text{mol}\ H_2O} \cdot (0{,}680\ \text{cal g}^{-1}\ °\text{C}^{-1}) \cdot \Delta T\right) = 0$$

Se obtiene, $\Delta T = 4.698$ °C.

El valor de T_{vapor} es:

$$T_{\text{vapor}} = \Delta T + 25\ °\text{C} = 4.723\ °\text{C}.$$

Suponiendo que el proceso tiene lugar en un recipiente de 1,00 L y considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por el vapor de agua a esa temperatura es:

$$p = \frac{(1{,}00\ \text{mol H}_2\text{O}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (4.723 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 410\ \text{atm}$$

5.23. El octano, C_8H_{18}, es un hidrocarburo líquido de densidad 0,790 kg L^{-1}. Calcule:
a) La entalpía de combustión del octano en estado tipo.
b) La variación de energía interna, en estado tipo, para la reacción anterior.
c) ¿Cuál será el volumen de octano, medido en condiciones normales, que debe quemarse para evaporar 100 g de agua, inicialmente a 25 °C?
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g)$ = –393,5; $H_2O(l)$ = –285,8; $C_8H_{18}(l)$ = –249,9. Entalpía de vaporización $H_2O(l)$ = 40,6 kJ mol^{-1}. Capacidad calorífica molar $H_2O(l)$ = 75,2 J mol^{-1} K^{-1}).

(Valencia 2001)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del $C_8H_{18}(l)$ es:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 9\ \Delta_f H°(H_2O) + 8\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_8H_{18}) =$$

$$= \left(9\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(8\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{-249{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -5.470\ \text{kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La variación de energía interna se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos = 8 – 25/2 = – 4,5

El valor de la energía interna es:

$$\Delta U° = (-5.470\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-4{,}5) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -5.459\ \text{kJ mol}^{-1}$

c) Considerando como aislado, el sistema formado por agua y octano, se puede escribir:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_{\text{vap}} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el } H_2O \\ Q_{\text{vap}} = \text{calor de vaporización} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión del } C_8H_{18} \end{cases}$$

$$\left(n_{H_2O}\ C_{H_2O}\ \Delta T\right) + \left(n_{H_2O} \cdot\ \Delta_{\text{vap}} H°\right) + Q_c = 0$$

El calor desprendido en la combustión es:

$$Q_c = \left(-100\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}\right) \cdot [(75{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 - 25)\ \text{K} + 40{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}]$$

Se obtiene, $Q_c = -257$ kJ.

Relacionando el calor con la entalpía de combustión del C_8H_{18} se obtiene la masa de este que debe quemarse:

$$-257\ \text{kJ} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}}{-5.459\ \text{kJ}} \cdot \frac{114{,}0\ \text{g}\ C_8H_{18}}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{1\ \text{kg}\ C_8H_{18}}{10^3\ \text{g}\ C_8H_{18}} = 5{,}36 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}\ C_8H_{18}$$

Relacionando este valor con la densidad se obtiene que el volumen de octano es:

$$5{,}36 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}\ C_8H_{18} \cdot \frac{1\ \text{L}\ C_8H_{18}}{0{,}790\ \text{kg}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}\ C_8H_{18}}{1\ \text{L}\ C_8H_{18}} = 6{,}79\ \text{mL}\ C_8H_{18}$$

5.24. Determine la entalpía de formación del ácido acético a partir de las siguientes reacciones:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H° = -393{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$

$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H° = -285{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$

$CH_3COOH(l) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$ $\Delta H° = -869{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$

(Valencia 2001) (Baleares 2014)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación del ácido acético es:

$$2\ C(s) + 2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas pueden reescribirse como:

$$2\ C(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (-393{,}3\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (-285{,}5\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_3COOH(l) + 2\ O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (869{,}4\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$2\ C(s) + 2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l) \qquad \Delta_f H° = -488{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.25. Las entalpías normales de combustión del hidrógeno gas, carbono sólido, metano gas y etano gas (kJ mol^{-1}) son, respectivamente, –285,8; –393,5; –889,5 y –1.558,3; siendo $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ los productos de las reacciones de combustión. Calcule:

a) Las entalpías estándar de formación del metano y etano gas.

b) $\Delta H°$ de la reacción:

$C_2H_6(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ CH_4(g)$

c) $\Delta G°$ de la reacción anterior. ¿Es espontánea esta reacción?

(Datos. $S°$ (J mol^{-1} K^{-1}): $CH_4(g) = 186{,}3$; $C_2H_6(g) = 229{,}6$; $H_2(g) = 130{,}7$).

(Canarias 2002) (Córdoba 2005)

a) Considerando que la entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del metano:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4)$$

$$\left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-889{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) = \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(CH_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(CH_4) = -75{,}60\ \text{kJ mol}^{-1}$.

▪ Procediendo de la misma forma para la combustión del etano:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = 3\,\Delta_f H°(H_2O) + 2\,\Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$\left(1\text{ mol }C_2H_6 \cdot \frac{-1.558{,}3\text{ kJ}}{\text{mol }C_2H_6}\right) = \left(3\text{ mol }H_2O \cdot \frac{-285{,}8\text{ kJ}}{\text{mol }H_2O}\right) + \left(2\text{ mol }CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol }CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_6)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_6) = -86{,}10\text{ kJ mol}^{-1}$.

En ambos casos no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La entalpía de la reacción:

$$C_2H_6(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,CH_4(g)$$

puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = 2\,\Delta_f H°(CH_4) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$= \left(2\text{ mol }CH_4 \cdot \frac{-75{,}6\text{ kJ}}{\text{mol }CH_4}\right) - \left(1\text{ mol }C_2H_6 \cdot \frac{-86{,}1\text{ kJ}}{\text{mol }C_2H_6}\right) = -65{,}1\text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $H_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\,\nu_p\,S°(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = 2\,S°(CH_4) - [S°(H_2) + S°(C_2H_6)]$$

$$= \left(2\text{ mol }CH_4 \cdot \frac{186{,}3\text{ J}}{\text{K mol }CH_4}\right) - \left(1\text{ mol }H_2 \cdot \frac{130{,}7\text{ J}}{\text{K mol }H_2}\right) - \left(1\text{ mol }C_2H_6 \cdot \frac{229{,}6\text{ J}}{\text{K mol }C_2H_6}\right) = 12{,}30\text{ J K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = -65{,}1\text{ kJ} - \left([298\text{ K} \cdot 12{,}30\text{ J K}^{-1}] \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right) = -68{,}7\text{ kJ}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

▪ $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico) ▪ $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

por lo que se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

(En el problema propuesto en Canarias 2002 solo se preguntan los apartados a y b).

5.26. A 25 °C los calores de formación del agua líquida y del dióxido de carbono son ,–68,31 y –94,03 kcal/mol, respectivamente. El calor de combustión del acetileno (etino) cuando el agua queda en estado líquido es de –310,61 kcal/mol. Calcule el calor de formación del acetileno.

(Baleares 2002)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del acetileno es:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l)$$

La entalpía de combustión del acetileno puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(H_2O) + 2\, \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_2)$$

$$\left(1\text{ mol } C_2H_2 \cdot \frac{-310{,}61\text{ kcal}}{\text{mol } C_2H_2}\right) = \left(1\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-68{,}31\text{ kcal}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(2\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-94{,}03\text{ kcal}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_2)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_2) = 54{,}24\text{ kcal mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.27. Tanto el etanol, C_2H_5OH, como la gasolina (supuestamente octano puro, C_8H_{18}) se usan como combustibles para automóviles.
a) Establezca las reacciones de combustión de ambos compuestos.
b) Calcule las entalpías de combustión del etanol y la gasolina.
c) Si la gasolina se está vendiendo a 0,900 €/L. ¿Cuál debería ser el precio del litro de etanol para proporcionar la misma cantidad de energía por peso?

Sustancia	octano	etanol	CO_2	H_2O
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−249,9	−277,0	−393,5	−285,8
densidad (g cm^{-3})	0,7025	0,7894	—	—

(Castilla y León 2002) (Castilla y León 2009)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y octano, son respectivamente:

$$C_2H_5OH(l) + 3\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 3\, H_2O(l)$$

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}\, O_2(g) \rightarrow 8\, CO_2(g) + 9\, H_2O(l)$$

b) La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del etanol:

$$\Delta H° = 3\, \Delta_f H°(H_2O) + 2\, \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_5OH)$$

$$= \left(3\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(2\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - 1\text{ mol } C_2H_5OH \cdot \frac{-277{,}0\text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_5OH}$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_5OH) = -1.367\text{ kJ mol}^{-1}$.

▪ Procediendo de la misma forma para la combustión del octano:

$$\Delta H° = 9\, \Delta_f H°(H_2O) + 8\, \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_8H_{18})$$

$$= \left(9\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(8\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1\text{ mol } C_8H_{18} \cdot \frac{-249{,}9\text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_8H_{18}) = -5.470\text{ kJ mol}^{-1}$.

En ambos casos no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) Relacionando en la gasolina el precio con su entalpía de combustión se obtiene cuanto cuesta producir cada kJ de energía:

$$\frac{0{,}900\text{ €}}{\text{L } C_8H_{18}} \cdot \frac{1\text{ L } C_8H_{18}}{10^3\text{ mL } C_8H_{18}} \cdot \frac{1\text{ mL } C_8H_{18}}{0{,}7025\text{ g } C_8H_{18}} \cdot \frac{114{,}0\text{ g } C_8H_{18}}{1\text{ mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{1\text{ mol } C_8H_{18}}{5.470\text{ kJ}} = 2{,}67 \cdot 10^{-5}\text{ € kJ}^{-1}$$

Relacionando el valor anterior obtenido para la gasolina con la entalpía de combustión del etanol se obtiene su precio por litro para producir la misma cantidad de energía:

$$\frac{2{,}67\cdot 10^{-5}\ €}{\text{kJ}}\cdot\frac{1.374\ \text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}\cdot\frac{0{,}7984\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\ \text{mL C}_2\text{H}_5\text{OH}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\ \text{L C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0{,}647\ \frac{€}{\text{L C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

5.28. Calcule la energía del enlace O–H a partir de los siguientes datos:

$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$ $\Delta H = -11$ kcal

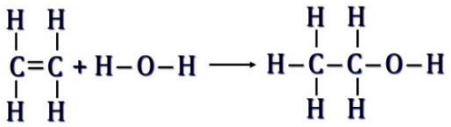
Energías de enlace (kcal mol^{-1}): C=C: 147; C–H: 99; C–C: 83; C–O: 86.

(Valencia 2002)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_\text{r}\, E_\text{enlace}\ \text{(rotos en reactivos)} - \Sigma\, \nu_\text{p}\, E_\text{enlace}\ \text{(formados en productos)}$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C=C, 4 mol de enlaces C—H, 2 mol de enlaces O—H, y se forman 5 mol de enlaces C—H, 1 mol de enlaces C—C, 1 mol de enlaces C—O y 1 mol de enlaces O—H.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H° = (E_\text{C=C} + 4\,E_\text{C–H} + 2\,E_\text{O–H}) - (5\,E_\text{C–H} + E_\text{C–C} + E_\text{C–O} + E_\text{O–H}) =$$
$$= (E_\text{C=C} + E_\text{O–H}) - (E_\text{C–H} + E_\text{C–C} + E_\text{C–O})$$

Sustituyendo:

$$-11\ \text{kcal} = \left(1\ \text{mol C=C}\cdot\frac{147\ \text{kcal}}{\text{mol C=C}}\right) + (1\ \text{mol O–H}\cdot E_\text{O–H}) -$$
$$-\left(1\ \text{mol C–C}\cdot\frac{83\ \text{kcal}}{\text{mol C–C}}\right) - \left(1\ \text{mol C–H}\cdot\frac{99\ \text{kcal}}{\text{mol C–H}}\right) - \left(1\ \text{mol C–O}\cdot\frac{86\ \text{kcal}}{\text{mol C–O}}\right)$$

Se obtiene, $E_\text{O–H} = 110\ \text{kcal mol}^{-1}$.

5.29. En un recipiente cerrado se introducen 1,890 g de ácido benzoico sólido, C_6H_5COOH, y un exceso de oxígeno, colocando posteriormente el recipiente dentro de otro, también cerrado con 18,84 kg de agua a 25 °C. El calor que se desprende en la combustión del ácido benzoico eleva 0,632 °C la temperatura del agua. Calcule:

a) El calor molar estándar de combustión a volumen constante del ácido benzoico.

b) El calor molar estándar de combustión a presión constante del ácido benzoico.

(Dato. Capacidad calorífica específica H_2O a 25°C = 0,9980 cal g^{-1} °C^{-1}).

(Valencia 2002)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del ácido benzoico es:

$$C_6H_5COOH(s) + \frac{15}{2}\,O_2(g) \rightarrow 7\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Considerando que H_2O y C_6H_5COOH forman un sistema aislado, $Q_\text{sistema} = 0$, se puede escribir:

$$Q_\text{sistema} = Q_{H_2O} + Q_\text{c} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el } H_2O \\ Q_\text{c} = \text{calor desprendido en la combustión a } V \text{ cte} \end{cases}$$

$$(m_{H_2O}\, C_{H_2O}\, \Delta T) + (n\, Q_\text{c}) = 0$$

Sustituyendo:

$$\left(18{,}84\ \text{kg}\cdot\frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}}\cdot\frac{0{,}9980\ \text{cal}}{\text{g °C}}\cdot\frac{1\ \text{kcal}}{10^3\ \text{cal}}\cdot 0{,}632\ \text{°C}\right)+\left(1{,}890\ \text{g C}_6\text{H}_5\text{COOH}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{122{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_5\text{COOH}}\cdot Q_V\right)=0$$

Se obtiene, $Q_c = \Delta U° = -767{,}1\ \text{kcal mol}^{-1}$.

b) La relación entre el calor molar a presión constante (ΔH) y el calor molar a volumen constante (ΔU) viene dada por la expresión:

$$\Delta H° = \Delta U° + \Delta nRT$$

siendo, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos = (7 – 15/2) = –0,5

El valor del calor a presión constante es:

$$\Delta H° = (-767{,}1\ \text{kcal mol}^{-1}) + [(-0{,}5)\cdot(1{,}987\cdot 10^{-3}\ \text{kcal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}$$

Se obtiene, $\Delta H° = -767{,}4\ \text{kcal mol}^{-1}$.

(Problema similar al propuesto en Castilla y León 2001 solo que aquí se omite la capacidad calorífica del calorímetro).

5.30. El análisis elemental de un compuesto determinó que este estaba formado únicamente por C, H y N. Por combustión de una muestra del mismo se recogieron 72,68 L de una mezcla de gases formada por CO_2, H_2O y N_2 y oxígeno sobrante, medidos a unas determinadas condiciones de presión y temperatura. El análisis volumétrico de dicha mezcla arrojó los siguientes resultados: 27,74 % de dióxido de carbono, 48,53 % de agua y 6,93 % de nitrógeno.
a) Determine la fórmula empírica del compuesto.
b) Sabiendo que la densidad del compuesto, en estado gaseoso, es 1,80 g dm^{-3}, cuando la presión es de 748 Torr y la temperatura de 27 °C, ¿cuál es su fórmula molecular?
c) Se sabe que las entalpías de formación del CO_2(g) y del H_2O(l) son, en condiciones estándar, –394,76 y –286,75 kJ mol^{-1}, respectivamente, y que en la combustión de 32,25 g del compuesto, también en condiciones estándar, se desprenden 1.249,82 kJ. ¿Cuál es la entalpía de formación del compuesto en dichas condiciones?

(Murcia 2002)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar, así se puede calcular el número de moles de átomos de cada elemento:

$$72{,}68\ \text{mol mezcla}\cdot\frac{27{,}74\ \text{mol CO}_2}{100\ \text{mol mezcla}}\cdot\frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2}=20{,}16\ \text{mol C}$$

$$72{,}68\ \text{mol mezcla}\cdot\frac{45{,}83\ \text{mol H}_2\text{O}}{100\ \text{mol mezcla}}\cdot\frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}}=70{,}54\ \text{mol H}$$

$$72{,}68\ \text{mol mezcla}\cdot\frac{6{,}93\ \text{mol N}_2}{100\ \text{mol mezcla}}\cdot\frac{2\ \text{mol N}}{1\ \text{mol N}_2}=10{,}07\ \text{mol N}$$

Para obtener la fórmula empírica se divide el número de moles de cada elemento por la menor de estas cantidades para saber cuántos átomos de cada uno se combinan con uno del que esté en menor cantidad:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{20{,}16\ \text{mol C}}{10{,}07\ \text{mol N}}=2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol N}}\\[2ex]\dfrac{70{,}54\ \text{mol H}}{10{,}07\ \text{mol N}}=7\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol N}}\end{array}\right\}\rightarrow\quad\text{fórmula empírica: }(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_n$$

b) Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado permite calcular la masa molar de la sustancia problema:

$$M=\frac{1{,}80\ \text{g}\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(27+273{,}15)\ \text{K}}{748\ \text{Torr}\cdot 1\ \text{L}}\cdot\frac{760\ \text{Torr}}{1\ \text{atm}}=45{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

Con la masa molar y la fórmula empírica se obtiene la fórmula molecular:

$$n = \frac{45{,}0\ \text{g}}{2\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 7\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} + 1\ \text{mol N} \cdot \frac{14{,}0\ \text{g N}}{1\ \text{mol N}}} = 1$$

La fórmula molecular de la sustancia es C_2H_7N.

c) Relacionando el calor desprendido en la combustión con la cantidad de sustancia quema se obtiene su entalpía de combustión:

$$\Delta_c H° = \frac{-1.249{,}82\ \text{kJ}}{32{,}25\ \text{g}\ C_2H_7N} \cdot \frac{45{,}0\ \text{g}\ C_2H_7N}{1\ \text{mol}\ C_2H_7N} = -1.744\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del C_2H_7N es:

$$C_2H_7N(g) + \frac{15}{4} O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + \frac{7}{2}\ H_2O(l) + \frac{1}{2}\ N_2(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \frac{7}{2}\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_7N) =$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_7N \cdot \frac{-1.744\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_7N}\right) = \left(\frac{7}{2}\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-286{,}75\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-394{,}76\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_7N)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_7N) = -49{,}25\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ y $N_2(g)$ ya que, por convenio, estos valores son nulos.

5.31. La propulsión de vehículos teniendo como combustible hidrógeno se presenta actualmente como la alternativa, respecto al motor de explosión clásico, con mayores posibilidades de éxito inmediato. Las principales ventajas que se plantean son la cantidad prácticamente ilimitada de combustible que puede estar disponible y los residuos no contaminantes del proceso. Todo el sistema se basa en hacer reaccionar hidrógeno gaseoso, H_2, con oxígeno gaseoso, O_2, para obtener agua (que sería el único producto del proceso).

El ingeniero químico que debe diseñar el mencionado sistema de propulsión se enfrenta a diversas cuestiones. ¿Sería capaz de resolver todos sus interrogantes?

a) Para empezar, le dice que ha encontrado en una tabla los siguientes datos:

	Bloque A	Bloque B
$\Delta_f G°$ (kJ mol^{-1})	−237,2	−228,6
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−285,8	−241,8
$\Delta_f S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	−163,2	−44,4

Sabe que uno de estos conjuntos de datos corresponde al proceso en el que el agua aparece en forma gaseosa y el otro al que el agua se produce en forma líquida, ¿pero cuál corresponde a cuál? Razónelo.

b) A continuación, aclare por qué es interesante esta reacción para obtener energía y cuánta energía se puede obtener de cada kg de combustible en cada uno de los procesos.

c) Determine también si se obtendrá, trabajando a 25 °C, agua líquida o agua gas.

d) Por último, debe tenerse presente la importancia de optimizar el rendimiento energético. Técnicamente puede limitar las temperaturas a las que se produce la reacción dentro de un determinado rango con un valor mínimo de 0 °C, pero ¿cuál sería el valor máximo que se debería permitir?

(Nota. Asuma que los valores de $\Delta_f H°$ y $\Delta_f S°$ no varían en el rango de temperaturas de trabajo y que siempre se van a poder mantener las condiciones estándar de reactivos y productos)

(Murcia 2003) (Cantabria 2015)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del $H_2(g)$ es:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(?)$$

En el bloque A se registra un descenso de entropía, $\Delta_A S°$, de 163,2 J mol^{-1} K^{-1}, que es mayor que el registrado en el bloque B, $\Delta_B S°$, de 44,4 J mol^{-1} K^{-1}. Esto quiere decir que los datos del bloque A corresponden a la formación de $H_2O(l)$, mientras que los datos del bloque B corresponden a $H_2O(g)$.

Respecto a la entalpía, en el bloque A se tiene, $\Delta_A H°$, de –285,8 kJ mol^{-1}, que es mayor que el valor del bloque B, $\Delta_B H°$, de –241,8 kJ mol^{-1}. La diferencia entre ambos valores es 44,1 kJ mol^{-1}, valor positivo que quiere decir que en el cambio de estado se absorbe calor, por lo tanto, los datos del bloque A corresponden a la formación de $H_2O(l)$, mientras que los del bloque B corresponden a $H_2O(g)$.

b) La combustión del H_2 produce H_2O, sustancia que no produce contaminación ambiental, por lo que desde este punto de vista, se puede decir que el H_2 es un combustible limpio. La cantidad de energía que obtiene en cada proceso es:

- Bloque A: se forma $H_2O(l)$

$$\frac{10^3\ \text{g H}_2}{1\ \text{kg H}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2} = -1{,}429 \cdot 10^5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

- Bloque B: se forma $H_2O(g)$

$$\frac{10^3\ \text{g H}_2}{1\ \text{kg H}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2} = -1{,}209 \cdot 10^5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

c) Se formará $H_2O(l)$, ya que en el proceso de formación de esta sustancia es en el que se registra un mayor descenso en la energía de Gibbs, –237,2 kJ, frente a –228,6 kJ para $H_2O(g)$.

d) En el equilibrio $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura de equilibrio del proceso:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H_2O(g)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$$

Considerando que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ permanecen constantes con la temperatura:

$$T = \frac{\Delta_r H°}{\Delta_r S°} = \frac{(-241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}) - (-285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1})}{[(-44{,}4) - (-163{,}2)]\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 370\ \text{K} \rightarrow 97{,}0\ °\text{C}$$

Por encima de esta temperatura, el $H_2O(l)$ se convierte en $H_2O(g)$ con el consiguiente consumo de energía, la entalpía de vaporización, con lo que no se optimizaría el rendimiento energético.

5.32. Para la reacción:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g) \qquad \Delta H = -184{,}4\ \text{kJ}$$

Calcule la entalpía del enlace H—Cl, si las entalpías de los enlaces H—H y Cl—Cl son, respectivamente, 435 y 243 kJ mol^{-1}.

(Córdoba 2003)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_r\ E_{\text{enlace}}\ (\text{rotos en reactivos}) - \Sigma\ \nu_p\ E_{\text{enlace}}\ (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces H—H y otro mol de enlaces Cl—Cl, y se forman 2 mol de enlaces H—Cl.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H° = (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) - (2\ E_{\text{H-Cl}})$$

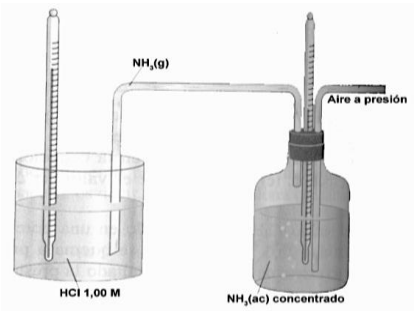
Sustituyendo:

$$-184{,}4\ \text{kJ} = \left(1\ \text{mol H–H} \cdot \frac{435\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) + \left(1\ \text{mol Cl–Cl} \cdot \frac{243\ \text{kJ}}{\text{mol Cl–Cl}}\right) - \left(2\ \text{mol H–Cl} \cdot E_{\text{H–Cl}}\right)$$

Se obtiene, $E_{\text{H–Cl}} = 431\ \text{kJ mol}^{-1}$.

5.33. En una experiencia encaminada a demostrar la ley de Hess se llevó a cabo de dos maneras distintas la reacción:

NH_3(aq conc.) + HCl(aq) → NH_4Cl(aq)



En primer lugar se añadieron en un calorímetro 8,00 mL de NH_3(aq) concentrado a 100 mL de HCl 1,00 M (hay un ligero exceso de amoníaco). Los reactivos estaban inicialmente a 23,8 °C y la temperatura final, después de la reacción, fue de 35,8 °C.
En el segundo procedimiento, que se muestra parcialmente en la figura, se burbujeó aire a través de 100 mL de NH_3(aq conc.) para desplazar el NH_3(g). Este se hizo burbujear en 100 mL de HCl(aq) 1,00 M. La temperatura del amoníaco concentrado descendió de 19,3 °C a 13,2 °C. Al mismo tiempo, la temperatura del HCl(aq) 1,00 M se elevó de 23,8 °C a 42,9 °C cuando finalizó la reacción con el NH_3(g).
a) Escriba las dos ecuaciones y calcule los valores de ΔH para los dos procesos del segundo procedimiento.
b) Demuestre que, dentro de los límites del error experimental, ΔH para la reacción neta tiene el mismo valor en las dos experiencias, confirmándose con ello la ley de Hess.
(Datos. Haga la suposición de que todas las disoluciones tienen un calor específico = 4,18 J g^{-1} °C^{-1} y densidad = 1,00 g mL^{-1}).

(Extremadura 2003)

a) ▪ Procedimiento experimental 1

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede escribir el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_1 = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por las disoluciones} \\ Q_1 = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

$$(m_{\text{H}_2\text{O}}\ C_{\text{H}_2\text{O}}\ \Delta T) + Q_1 = 0$$

Sustituyendo:

$$Q_1 = -\left((100 + 8{,}00)\ \text{mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mL H}_2\text{O}}\right) \cdot (4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ °\text{C}^{-1}) \cdot (35{,}8 - 23{,}8)°\text{C} = -5{,}42 \cdot 10^3\ \text{J}$$

Relacionando el calor desprendido con la cantidad de HCl que se consume se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\frac{-5{,}42 \cdot 10^3\ \text{J}}{100\ \text{mL HCl 1,00 M}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 1,00 M}}{1\ \text{L HCl 1,00 M}} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 1,00 M}}{1{,}00\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -54{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Procedimiento experimental 2

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede escribir el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{HCl}} + Q_2 = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{NH}_3} = \text{calor desprendido por el NH}_3\text{(aq)} \\ Q_{\text{HCl}} = \text{calor absorbido por el HCl(aq)} \\ Q_2 = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{NH}_3} = m\ C\ \Delta T = 100\ \text{mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mL H}_2\text{O}} \cdot (4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ °\text{C}^{-1}) \cdot (13{,}2 - 19{,}3)\ °\text{C} = -2{,}55 \cdot 10^3\ \text{J}$$

$$Q_{\text{HCl}} = m'\ C\ \Delta T = 100\ \text{mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mL H}_2\text{O}} \cdot (4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ °\text{C}^{-1}) \cdot (42{,}9 - 23{,}8)\ °\text{C} = 7{,}98 \cdot 10^3\ \text{J}$$

Sustituyendo:

$$Q_2 = -\left[\left(-2{,}55\cdot 10^3\ \text{J}\right) + \left(7{,}98\cdot 10^3\ \text{J}\right)\right] = -5{,}43\cdot 10^3\ \text{J}$$

Relacionando el calor desprendido con la cantidad de HCl que se consume se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\Delta H° = \frac{-5{,}43\cdot 10^3\ \text{J}}{100\ \text{mL HCl 1,00 M}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 1,00 M}}{1\ \text{L HCl 1,00 M}} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 1,00 M}}{1{,}00\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -54{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) De acuerdo con la ley de Hess (1840) se cumple que:

$$\Delta_1 H = \Delta_2 H$$

Como se observa, el calor liberado en la reacción de neutralización, Q_1, coincide con, Q_2, la suma del calor liberado por la disolución de NH_3 y el calor absorbido por la disolución de HCl.

5.34. Suponga que el carbón está formado exclusivamente por carbono, el gas natural por metano y la gasolina por hexano. Cuando se queman:
a) ¿Cuál de estas sustancias produce mayor cantidad de energía por kg de combustible?
b) ¿Cuál de estas sustancias produce mayor contaminación (cantidad de CO_2) por kg de combustible?
c) ¿Qué cantidades de estas tres sustancias se requieren para obtener una misma cantidad de energía, por ejemplo, 1.000 kJ? En este caso, ¿qué combustible produce mayor contaminación?
(Datos $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): CO_2 = –394; H_2O = –286; CH_4 = –75,0; C_6H_{14} = –225).

(Valencia 2003)

a) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la <u>combustión de C (carbón)</u> es:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_c H° = -394\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El calor que se desprende en la combustión de 1 kg de C (carbón) es:

$$\frac{10^3\ \text{g C}}{1\ \text{kg C}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol C}} = -3{,}28\cdot 10^4\ \text{kJ kg}^{-1}$$

▪ La ecuación química ajustada correspondiente a la <u>combustión de CH_4 (gas natural)</u> es:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

la entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4)$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-75{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -891\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

El calor que se desprende en la combustión de 1 kg de CH_4 (gas natural) es:

$$\frac{10^3\ \text{g}\ CH_4}{1\ \text{kg}\ CH_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_4}{16{,}0\ \text{g}\ CH_4} \cdot \frac{-891\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4} = -5{,}57\cdot 10^4\ \text{kJ kg}^{-1}$$

▪ La ecuación química ajustada correspondiente a <u>la combustión de C_6H_{14} (gasolina)</u>:

$$C_6H_{14}(l) + \frac{19}{2}\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 7\ H_2O(l)$$

Procediendo de igual forma que con el metano:

$$\Delta H° = 7\ \Delta_f H°(H_2O) + 6\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_6H_{14})$$

$$= \left(7\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{-225\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -4{,}14 \cdot 10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

El calor que se desprende en la combustión de 1 kg de C_6H_{14} (gasolina) es:

$$\frac{10^3\ \text{g C}_6\text{H}_{14}}{1\ \text{kg C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14}}{86{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{-4{,}14 \cdot 10^3\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} = -4{,}82 \cdot 10^4\ \text{kJ kg}^{-1}$$

De las tres sustancias propuestas, el CH_4 (gas natural) es el combustible cuya combustión produce mayor cantidad de energía por kg.

b) Relacionando cada una de las sustancias con el CO_2 producido en la combustión de las mismas:

$$\text{Carbón} \rightarrow \frac{10^3\ \text{g C}}{1\ \text{kg C}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}} = 83{,}3\ \text{mol CO}_2\ \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow \frac{10^3\ \text{g CH}_4}{1\ \text{kg CH}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_4}{16{,}0\ \text{g CH}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CH}_4} = 62{,}5\ \text{mol CO}_2\ \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow \frac{10^3\ \text{g C}_6\text{H}_{14}}{1\ \text{kg C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14}}{86{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{6\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14}} = 69{,}8\ \text{mol CO}_2\ \text{kg}^{-1}$$

De las tres sustancias propuestas, el C(carbón) es el combustible cuya combustión produce mayor contaminación (CO_2) por kg.

c) Relacionando los diferentes valores de energía/kg de combustible con una misma cantidad de energía, −1.000 kJ:

$$\text{Carbón} \rightarrow (-1.000\ \text{kJ}) \cdot \frac{1\ \text{kg C}}{-3{,}28 \cdot 10^4\ \text{kJ}} \cdot \frac{10^3\ \text{g C}}{1\ \text{kg C}} = 30{,}5\ \text{g C}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow (-1.000\ \text{kJ}) \cdot \frac{1\ \text{kg CH}_4}{-5{,}57 \cdot 10^4\ \text{kJ}} \cdot \frac{10^3\ \text{g CH}_4}{1\ \text{kg CH}_4} = 18{,}0\ \text{g CH}_4$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow (-1.000\ \text{kJ}) \cdot \frac{1\ \text{kg C}_6\text{H}_{14}}{-4{,}82 \cdot 10^4\ \text{kJ}} \cdot \frac{10^3\ \text{g C}_6\text{H}_{14}}{1\ \text{kg C}_6\text{H}_{14}} = 20{,}7\ \text{g C}_6\text{H}_{14}$$

Relacionando estas diferentes masas de sustancia con los moles de CO_2 que se producen:

$$\text{Carbón} \rightarrow 30{,}5\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 112\ \text{g CO}_2$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow 18{,}0\ \text{g CH}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_4}{16{,}0\ \text{g CH}_4} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CH}_4} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 49{,}5\ \text{g CO}_2$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow 20{,}7\ \text{g C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14}}{86{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{6\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 63{,}5\ \text{g CO}_2$$

De las tres sustancias propuestas, el C(carbón) es el combustible cuya combustión produce mayor contaminación (CO_2) por cada 1.000 kJ producidos.

5.35. Calcule la variación de entalpía y energía interna, a 25 °C y 1 atm, para el proceso:

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

(Datos. Entalpías de formación (kcal mol^{-1}): $CO_2(g) = -94{,}0$; $H_2O(l) = -68{,}3$; $C_3H_8(g) = -24{,}8$).

(Valencia 2003)

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 4\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_3H_8)$$
$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-68{,}3\ \text{kcal}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-94{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{-24{,}8\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_3H_8}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -530\ \text{kcal mol}^{-1}$.

Cambiando las unidades:

$$\Delta H° = \frac{-530\ \text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{0{,}24\ \text{kcal}} = -2{,}21 \cdot 10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (3 – 6) = –3

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U° = \left(-2{,}21 \cdot 10^3\ \text{kJ mol}^{-1}\right) - [(-3) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)]\ \text{K}$$

Se obtiene, $\Delta U° = -2{,}20 \cdot 10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$.

5.36. Cuando se queman 2,350 g de benceno, C_6H_6, en una bomba calorimétrica (volumen constante) y a 25,0 °C se desprenden 98,53 kJ. Calcule el calor de combustión del benceno a presión constante y a esa misma temperatura.

(Canarias 2003) (La Rioja 2016)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del benceno es:

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2} O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta U° = \frac{-98{,}53\ \text{kJ}}{2{,}350\ \text{g}\ C_6H_6} \cdot \frac{78{,}00\ \text{g}\ C_6H_6}{1\ \text{mol}\ C_6H_6} = -3.270\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, $\Delta U°$, y el calor medido a presión constante, $\Delta H°$, viene dada por la expresión:

$$\Delta H° = \Delta U° + \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (6 – 15/2) = –1,5

El valor del calor de combustión a presión constante es:

$$\Delta H° = (-3.270\ \text{kJ mol}^{-1}) + [(-1{,}5) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)]\ \text{K}$$

Se obtiene, $\Delta H° = -3.274\ \text{kJ mol}^{-1}$.

(En la Rioja 2016 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

5.37. Con los datos aportados en la siguiente tabla:

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
$MgCO_3(s)$	–1.096,2	65,70
$MgO(s)$	–601,6	26,80
$CO_2(g)$	–393,5	213,40

a) Calcule el calor necesario, a presión constante y a volumen constante, para descomponer 121 g de carbonato de magnesio a 298 K según la reacción:

$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

b) Calcule la variación de energía de Gibbs a dicha temperatura. ¿Es espontáneo el proceso?

(Córdoba 2003)

a) La entalpía de la reacción (calor medido a presión constante) puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(MgO) - \Delta_f H°(MgCO_3) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) + \left(1 \text{ mol MgO} \cdot \frac{-601{,}6 \text{ kJ}}{\text{mol MgO}}\right) - \left(1 \text{ mol } MgCO_3 \cdot \frac{-1.096{,}2 \text{ kJ}}{\text{mol } MgCO_3}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 101{,}1$ kJ mol^{-1}.

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía de la reacción se obtiene que el calor absorbido en el proceso, medido a presión constante, es:

$$121 \text{ g } MgCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } MgCO_3}{84{,}3 \text{ g } MgCO_3} \cdot \frac{101{,}1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } MgCO_3} = 145 \text{ kJ}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, $\Delta U°$, y el calor medido a presión constante, $\Delta H°$, viene dada por la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (1 – 0) = 1

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U° = (101{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(1) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}] = 98{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la masa de sustancia con la energía interna de la reacción se obtiene que el calor absorbido en el proceso, medido a volumen constante, es:

$$121 \text{ g } MgCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } MgCO_3}{84{,}3 \text{ g } MgCO_3} \cdot \frac{98{,}6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } MgCO_3} = 142 \text{ kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [S°(CO_2) + S°(MgO)] - S°(CaCO_3)$$

$$= \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}40 \text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) + \left(1 \text{ mol MgO} \cdot \frac{26{,}80 \text{ J}}{\text{K mol MgO}}\right) - \left(1 \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{65{,}70 \text{ J}}{\text{K mol } CaCO_3}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 174{,}5\ \text{J K}^{-1}$.

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = (101{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left(298\ \text{K} \cdot (174{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = 49{,}10\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$ la reacción es no espontánea a 298 K.

5.38. La entalpía de combustión del n-butano es –2.878,6 kJ mol^{-1}. Las entalpías normales de formación del CO_2(g) y del H_2O(l) son, respectivamente, –393,2 kJ mol^{-1} y –285,6 kJ mol^{-1}. Calcule la entalpía normal de formación del n-butano.

(Canarias 2004)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano, C_4H_{10}, es:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 5\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_4H_{10})$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{-2.878{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_{10}}\right) = \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_4H_{10})$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_4H_{10}) = -122{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del O_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.39. Explique, justificando las respuestas, si las siguientes reacciones son espontáneas:

a) $2\ H_2O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g) + O_2(g)$ $\Delta H° = -50{,}5$ kcal

b) $3\ H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ $\Delta H° = -22{,}1$ kcal

c) $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta H° = 13{,}9$ kcal

d) $N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta H° = 16{,}2$ kcal

(Canarias 2004) (Granada 2016)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Para el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno:

$$2\ H_2O_2(l) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -50{,}5\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

b) Para el caso de la formación del amoníaco:

$$3\ H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -22{,}1\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

c) Para el caso de la descomposición del tetróxido de dinitrógeno:

$$N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = 13{,}9\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

d) Para el caso de la formación del dióxido de nitrógeno:

$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = 16{,}2\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| < |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° > 0$ y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

5.40. Sabiendo que las entalpías de combustión a 25,0 °C de C(s), $H_2(g)$ y $C_2H_5OH(l)$ son –393,5; –285,8 y –1.366,8 kJ mol^{-1}, respectivamente. Calcule:
a) La entalpía de formación del etanol, $C_2H_5OH(l)$.
b) La variación de energía interna.
c) $\Delta G°$ a esa temperatura.
(Datos. $S°$ (J mol^{-1} K^{-1}): C(s) = 5,70; $H_2(g)$ = 130,6; $O_2(g)$ = 205,0; $C_2H_5OH(l)$ = 160,7).

(Córdoba 2004)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Considerando que la entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del etanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \frac{-1.366{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_5OH}\right) = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_5OH)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_5OH) = -277{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la formación del etanol es:

$$2\ C(s) + 3\ H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

La relación existente entre la variación de energía interna, $\Delta U°$, y la variación de entalpía, $\Delta H°$, viene dada por la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo, Δn = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (0 – 3,5) = –3,5

$$\Delta U° = (-277{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-3{,}5) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -268{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_\text{p}\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = S°(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - [2\, S°(\text{C}) + 3\, S°(\text{H}_2) + ½\, S°(\text{O}_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{160{,}7\ \text{J}}{\text{K mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\right) - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}70\ \text{J}}{\text{K mol C}}\right) - \left(3\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{K mol H}_2}\right) -$$

$$-\left(\frac{1}{2}\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{205\ \text{J}}{\text{K mol O}_2}\right) = -345\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = (-277{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-345\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -175\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25 °C.

5.41. Calcule la variación de entalpía y energía interna, a 25 °C y 1 atm, para el proceso:

$$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\ \text{CO}_2(\text{g}) + 3\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

(Datos. Entalpías de formación (kJ mol^{-1}): $\text{CO}_2(\text{g}) = -393{,}1$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285{,}6$; $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) = 82{,}90$).

(Valencia 2004)

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_\text{p}\, \Delta_\text{f}H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, \Delta_\text{f}H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 3\, \Delta_\text{f}H°(\text{H}_2\text{O}) + 6\, \Delta_\text{f}H°(\text{CO}_2) - \Delta_\text{f}H°(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$= \left(3\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{-82{,}90\ \text{kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_6}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -3.298\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_\text{f}H°$ del $\text{O}_2(\text{g})$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (6 – 15/2) = –1,5

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U° = (-3.298\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-1{,}5) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -3.294\ \text{kJ mol}^{-1}$.

5.42. El metanol es un combustible fácilmente manejable que se obtiene de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno (obtenidos a partir de carbono y agua) según:

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

a) ¿Cuánto metanol puede obtenerse de 12,0 g de H_2 y 74,0 g de CO si el rendimiento de la reacción es del 68,0 %?

El metanol puede utilizarse como combustible según:

$$2\ CH_3OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(g) \qquad \Delta H = -1.454\ kJ$$

b) Calcule la energía liberada, en kJ, cuando 1,0 g de metanol reacciona según la ecuación anterior.

c) Discuta sobre el signo del cambio de entropía asociado a esta reacción. Razone la respuesta.

d) ¿Podría esta reacción no ser espontánea? Razone la respuesta.

e) ¿Se puede decir que la reacción se producirá por completo (hasta la extinción de los reactivos)? Razone la respuesta.

(Murcia 2004)

a) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada uno de ellos es:

$$\left.\begin{array}{l} 12{,}0\ g\ H_2 \cdot \dfrac{1\ mol\ H_2}{2{,}0\ g\ H_2} = 6{,}00\ mol\ H_2 \\[2ex] 74{,}0\ g\ CO \cdot \dfrac{1\ mol\ CO}{28{,}0\ g\ CO} = 2{,}64\ mol\ CO \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{6{,}00\ mol\ H_2}{2{,}64\ mol\ CO} = 2{,}27$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 2, lo cual quiere decir que sobra H_2, por lo que se gasta todo el CO que es el reactivo limitante y que determina la cantidad de CH_3OH obtenido.

$$2{,}64\ mol\ CO \cdot \frac{1\ mol\ CH_3OH}{1\ mol\ CO} \cdot \frac{32{,}0\ g\ CH_3OH}{1\ mol\ CH_3OH} = 84{,}6\ g\ CH_3OH$$

Al ser el rendimiento del proceso del 68,0 %:

$$84{,}6\ g\ CH_3OH\ (\text{teórico}) \cdot \frac{68{,}0\ g\ CH_3OH\ (\text{real})}{100\ g\ CH_3OH\ (\text{teórico})} = 57{,}5\ g\ CH_3OH$$

b) Relacionando la cantidad de metanol con la entalpía de combustión:

$$\Delta_c H° = 1{,}0\ g\ CH_3OH \cdot \frac{1\ mol\ CH_3OH}{32{,}0\ g\ CH_3OH} \cdot \frac{-1.454\ kJ}{2\ mol\ CH_3OH} = -23\ kJ$$

c) Como se observa en la reacción de combustión del metanol, se pasa de 2 moles de líquido y 3 moles de gas en los reactivos, a 6 moles de gas en los productos. Se produce un aumento del desorden en el sistema, por lo tanto, se produce un aumento de entropía, $\Delta S° > 0$.

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

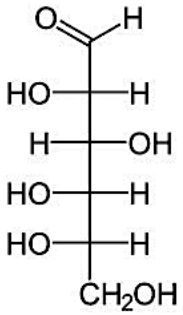
e) Si esta reacción es espontánea a cualquier temperatura se llevará a cabo completamente hasta que se agote uno de los reactivos.

5.43. Durante la fotosíntesis las plantas verdes aprovechan la energía de la luz para elaborar azúcares a partir de dióxido de carbono y agua, liberando oxígeno de acuerdo con la reacción:

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$

En este proceso las plantas verdes se comportan como máquinas muy poco eficientes en la conversión de la energía luminosa en energía química, porque solo aprovechan el 5,00 % de la energía luminosa que reciben.

La glucosa ($C_6H_{12}O_6$, de nombre sistemático 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal, cuya fórmula desarrollada se indica en la figura para la forma L) elaborada en la fotosíntesis queda en la planta como energía química almacenada y cumple las tres siguientes funciones:



▪ Materia prima para elaborar otras moléculas orgánicas (proteínas, hidratos de carbono, etc.) que formarán las raíces, tallos, hojas, flores y frutos.

▪ Para realizar la síntesis de las sustancias que se indican en el apartado anterior también se requiere energía, que la planta obtiene al descomponer parte de la glucosa obtenida durante la respiración celular.

▪ Parte de la glucosa permanecerá en la planta como sustancia de reserva para transformase en otras sustancias, como almidón, aceite, etc.

Se ilumina una ramita de una planta acuática con una lámpara de 100 W. De toda la energía luminosa emitida por la lámpara, solo el 1,00 % llega a la planta, y esta solo aprovecha el 5,00 % de la energía que le llega. Calcule el aumento de peso experimentado por la planta durante un día, gracias a la fotosíntesis, suponiendo que el 50,0 % de la glucosa sintetizada se consume en la respiración para obtener energía.

Datos de energías de enlace en kcal mol^{-1}:

C=O	O−H	C−C	C−H	C−O	O=O
178,0	110,0	83,0	99,0	86,0	118,0

(Valencia 2005)

▪ Energía radiada por la bombilla:

$$\frac{100\ \text{J}}{\text{s}} \cdot 1\ \text{día} \cdot \frac{86.400\ \text{s}}{\text{día}} = 8{,}64 \cdot 10^6\ \text{J}$$

▪ Energía que llega a la planta (1,00 %):

$$8{,}64 \cdot 10^6\ \text{J (radiada)} \cdot \frac{1{,}00\ \text{J (recibida)}}{100\ \text{J (radiada)}} = 8{,}64 \cdot 10^4\ \text{J}$$

▪ Energía absorbida por la planta (5,00 %):

$$8{,}64 \cdot 10^4\ \text{J (recibida)} \cdot \frac{5{,}00\ \text{J (absorbida)}}{100\ \text{J (recibida)}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 4{,}32\ \text{kJ}$$

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_\text{r}\ E_\text{enlace}\ \text{(rotos en reactivos)} - \Sigma\ \nu_\text{p}\ E_\text{enlace}\ \text{(formados en productos)}$$

En la reacción propuesta se rompen 12 mol de enlaces C=O y 12 mol de enlaces O−H, y se forman 5 mol de enlaces C−C, 7 mol de enlaces C−H, 5 mol de enlaces C−O, 5 mol de enlaces O−H, 1 mol de enlaces C=O y 6 mol de enlaces O=O.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H° = (12\ E_\text{C=O} + 12\ E_\text{O–H}) - (5\ E_\text{C–C} + 7\ E_\text{C–H} + 5\ E_\text{C–O} + E_\text{C=O} + 5\ E_\text{O–H} + 6\ E_\text{O=O}) =$$
$$= (11\ E_\text{C=O} + 7\ E_\text{O–H}) - (5\ E_\text{C–C} + 7\ E_\text{C–H} + 5\ E_\text{C–O} + 6\ E_\text{O=O})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \left(11\ \text{mol C=O} \cdot \frac{178{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol C=O}}\right) + \left(7\ \text{mol O–H} \cdot \frac{110{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol O–H}}\right) - \left(5\ \text{mol C–C} \cdot \frac{83{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol C–C}}\right) -$$
$$- \left(7\ \text{mol C–H} \cdot \frac{99{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol C–H}}\right) - \left(5\ \text{mol C–O} \cdot \frac{86{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol C–O}}\right) - \left(6\ \text{mol O=O} \cdot \frac{118{,}0\ \text{kcal}}{\text{mol O=O}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 482 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Cambiando las unidades:

$$\frac{482 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4{,}18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 2{,}01 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la energía absorbida por la planta con la entalpía de la reacción se obtiene la cantidad de glucosa producida en la fotosíntesis:

$$4{,}32 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2{,}01 \cdot 10^3 \text{ kJ}} \cdot \frac{180{,}0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 0{,}387 \text{ g } C_6H_{12}O_6$$

Teniendo en cuenta que la planta consume el 50,0 % de esta cantidad en la respiración, la cantidad de glucosa acumulada por la planta es:

$$0{,}387 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \text{ (producida)} \cdot \frac{50{,}0 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \text{ (acumulada)}}{100 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \text{ (producida)}} = 0{,}194 \text{ g } C_6H_{12}O_6$$

5.44. Resulta difícil preparar algunos compuestos de forma directa a partir de sus elementos. Para estos compuestos orgánicos es más fácil medir la entalpía estándar de combustión haciendo reaccionar el compuesto con exceso de $O_2(g)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.
Calcule la entalpía estándar de formación de los siguientes compuestos:
a) Etanol (l) (C_2H_6O)

Entalpías de formación a 25 °C (kJ mol^{-1})		Entalpía de combustión a 25 °C (kJ mol^{-1})
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_2H_6O(l)$
–393,5	–285,8	–1.365,6

b) Ciclohexano (l) (C_6H_{12})

Entalpías de formación a 25 °C (kJ mol^{-1})		Entalpía de combustión a 25 °C (kJ mol^{-1})
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}(l)$
–393,5	–285,8	–3.920,0

(Almería 2005)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6O)$$

$$\left(1 \text{ mol } C_2H_6O \cdot \frac{-1.365{,}6 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_6O}\right) = \left(3 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(2 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_6O)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_6O) = -278{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

b) Realizando el mismo procedimiento en la combustión del ciclohexano (l):

$$C_6H_{12}(l) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 6\ \Delta_f H°(H_2O) + 6\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_6H_{12})$$

$$\left(1 \text{ mol } C_6H_{12} \cdot \frac{-3.920{,}0 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}}\right) = \left(6 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(6 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_6H_{12})$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_6H_{12}) = -155{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.45. Uno de los componentes del humo del tabaco es el agente cancerígeno llamado benzo(α)pireno.
a) Calcule la entalpía de formación del benzo(α)pireno, $C_{20}H_{12}$, haciendo uso de la ley de Hess y sabiendo que las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua son, respectivamente, –393,0 y –242,0 kJ mol^{-1}. La entalpía de combustión del benzo(α)pireno es –16.370 kJ mol^{-1}.
b) Si al fumar un paquete de cigarrillos se forman 0,200 g de benzo(α)pireno, ¿qué cantidad de energía se consume en este proceso?
c) Si al fumar un cigarrillo se forman 9,5·10^{-5} mg de benzo(α)pireno, ¿qué cantidad de energía se consume en este proceso?
d) Si un fumador consume en un mes 0,186 J de energía, ¿cuántos paquetes habrá fumado?

(Canarias 2005) (Cantabria 2018)

a) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de H_2O y CO_2 y combustión de $C_{20}H_{12}$, son, respectivamente:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_f H° = -393{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + ½\, O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_f H° = -242{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{20}H_{12}(s) + 23\, O_2(g) \rightarrow 20\, CO_2(g) + 6\, H_2O(g) \qquad \Delta_c H° = -16.370 \text{ kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$20\, C(s) + 20\, O_2(g) \rightarrow 20\, CO_2(g) \qquad \Delta H° = 20 \text{ mol} \cdot (-393{,}0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$6\, H_2(g) + 3\, O_2(g) \rightarrow 6\, H_2O(g) \qquad \Delta H° = 6 \text{ mol} \cdot (-242{,}0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$20\, CO_2(g) + 6\, H_2O(g) \rightarrow C_{20}H_{12}(s) + 23\, O_2(g) \qquad \Delta H° = 1 \text{ mol} \cdot (16.370 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$20\, C(s) + 6\, H_2(g) \rightarrow C_{20}H_{12}(s) \qquad \Delta_f H° = 7.058 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Relacionando la cantidad de benzo(α)pireno con su entalpía de formación se obtiene el calor consumido al formarse 0,200 g de esta sustancia:

$$0{,}200 \text{ g } C_{20}H_{12} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}}{252{,}0 \text{ g } C_{20}H_{12}} \cdot \frac{7.058 \text{ kJ } C_{20}H_{12}}{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}} = 5{,}60 \text{ kJ}$$

c) Relacionando la cantidad de benzo(α)pireno con su entalpía de formación se obtiene el calor consumido al formarse 9,5·10^{-5} mg de esta sustancia correspondientes a la combustión de un cigarrillo:

$$9{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ mg } C_{20}H_{12} \cdot \frac{1 \text{ g } C_{20}H_{12}}{10^3 \text{ mg } C_{20}H_{12}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}}{252{,}0 \text{ g } C_{20}H_{12}} \cdot \frac{7.058 \text{ kJ } C_{20}H_{12}}{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}} = 2{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ kJ}$$

d) Suponiendo que ese energía se refiere únicamente al proceso de fumar, relacionando la energía consumida en un mes con la correspondiente a la combustión de un cigarrillo se obtiene el número de cigarrillos y cajetillas fumadas durante ese periodo de tiempo:

$$0{,}186 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ cigarrillo}}{2{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ cajetilla}}{20 \text{ cigarrillos}} = 3{,}4 \text{ cajetillas} \rightarrow 4 \text{ cajetillas}$$

(En Cantabria 2018 se cambia el apartado b por los apartados c y d).

5.46. Indique, razonando cada respuesta, como variará la entropía (si aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:
a) Solidificación del agua.
b) Formación del tetracloruro de carbono: $C(s) + 2\, Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l)$
c) Descomposición del amoníaco: $2\, NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3\, H_2(g)$

(Canarias 2005)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S°(\text{gas}) > S°(\text{líquido}) > S°(\text{sólido})$$

La variación de entropía de una reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

a) La solidificación del agua:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$$

es un cambio de estado que conlleva una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$), ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La formación del $CCl_4(l)$ es un proceso que conlleva una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$), ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a un mol de líquido en los productos.

c) La descomposición del $NH_3(g)$ es un proceso que que conlleva un aumento de la entropía ($\Delta S° > 0$), ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a cuatro moles de gas en los productos.

5.47. Por diversas razones de índole económico, político y social, algunos países llevan varios años aplicando sustitutos para la gasolina en el motor de explosión de los vehículos. Uno de los ejemplos más significativos es Brasil, con la utilización de una mezcla de alcohol etílico con la propia gasolina. La ventaja es que el alcohol se puede obtener por fermentación de azúcares (por ejemplo, glucosa) obtenidos a partir de plantas (por ejemplo, maíz). El uso del alcohol como combustible aprovecha el hecho de que la combustión del etanol es fuertemente exotérmica, aunque ciertamente no lo es tanto como la del etano, ya que el etanol está parcialmente oxidado respecto al hidrocarburo. Con los datos de la siguiente tabla:

	$C_2H_6(g)$	$C_2H_6O(l)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−84,70		−393,5	−241,8	—
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	229,5		213,6	188,7	205,0
$\Delta_c H°$		−1.235			
$\Delta_c S°$		217,7			

y basándose en sus conocimientos responda a las siguientes cuestiones:
a) Escriba y ajuste las reacciones químicas a las que se ha hecho mención, es decir, combustión de etano, combustión de etanol y oxidación de etano a etanol.
b) Calcule los valores de la entalpía de reacción (en kJ mol^{-1}) para la reacción de combustión del etano y para la oxidación de etano a etanol.
c) Calcule los calores de combustión por gramo de etano y de etanol.
d) Calcule cuánto consumiría un automóvil circulando con etanol respecto a lo que consumiría si lo hiciese con gasolina sabiendo que el calor de combustión de la gasolina es −48 kJ g^{-1}. ¿Y si lo hiciese con etano?
e) Si dentro del motor de explosión se alcanzara una temperatura de 1.200 K, ¿podría transformarse etanol en etano?

(Murcia 2005) (Canarias 2013) (Granada 2013)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión de etano es:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 3\, H_2O(g)$$

▪ La ecuación química correspondiente a la combustión de etanol es:

$$C_2H_6O(l) + 3\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 3\, H_2O(g)$$

▪ Si a la ecuación química correspondiente a la combustión de etano se le resta la correspondiente a la combustión del etanol se obtiene la correspondiente a la oxidación del etano a etanol:

$$C_2H_6(g) + ½\, O_2(g) \rightarrow C_2H_6O(l)$$

b) La variación de entalpía asociada a la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Para la combustión del C_2H_6:

$$\Delta H° = 3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$
$$= \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{-84{,}70\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -1.428\ \text{kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

▪ Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las combustiones del etano y del etanol son, respectivamente:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -1.428\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -1.235\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Restando esta última ecuación termoquímica de la anterior, se obtiene la ecuación termoquímica correspondiente a la oxidación del etano a etanol:

$$C_2H_6(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow C_2H_6O(l) \qquad \Delta H° = -192{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Expresando las entalpías de combustión en kJ g^{-1}:

$$\frac{-1.428\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} = -47{,}8\ \text{kJ/g}\ C_2H_6$$

$$\frac{-1.235\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6O}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O} = -26{,}9\ \text{kJ/g}\ C_2H_6O$$

d) Relacionando los calores de combustión del etanol y de la gasolina:

$$\frac{\dfrac{-48\ \text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{\dfrac{-26{,}9\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_2H_6O}} = 1{,}8\ \frac{\text{g}\ C_2H_6O}{\text{g gasolina}} \quad \rightarrow \quad \text{con } C_2H_6O \text{ consume casi el doble}$$

▪ Relacionando los calores de combustión del etano y de la gasolina:

$$\frac{\dfrac{-48\ \text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{\dfrac{-47{,}6\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_2H_6}} = 1{,}0\ \frac{\text{g}\ C_2H_6}{\text{g gasolina}} \quad \rightarrow \quad \text{con } C_2H_6 \text{ consume casi lo mismo}$$

e) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para la siguiente reacción:

$$C_2H_6O(g) \rightarrow C_2H_6(l) + ½\ O_2(g)$$

El valor de $\Delta H°$ es el obtenido en el apartado b) con el signo contrario ya que se trata de la reacción inversa, $\Delta H° = 192{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$.

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Para calcular el valor de $\Delta S°$ es necesario conocer previamente la entropía molar del etanol. Este valor se puede calcular a partir del valor $\Delta S°$ de la reacción de combustión del etanol y de las entropías molares del resto de los componentes de la misma.

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [2\ S°(CO_2) + 3\ S°(H_2O)] - [S°(C_2H_6O) + 3\ S°(O_2)]$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_6O \cdot \frac{217{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6O}\right) = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol}\ C_2H_6O \cdot S°(C_2H_6O)\right) - \left(3\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right)$$

Se obtiene, $S°(C_2H_6O) = 160{,}6\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

La variación de entropía para la reacción de conversión del etanol en etano es:

$$\Delta S° = [S°(C_2H_6) + ½\ S°(O_2)] - S°(C_2H_6O) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{229{,}5\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6}\right) + \left(\frac{1}{2}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6O \cdot \frac{160{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6O}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 171{,}4\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de ΔG para la reacción de conversión del etano en etanol a 1.200 K es:

$$\Delta G = (192{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}) - [1.200\ \text{K} \cdot (171{,}4\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -12{,}98\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 1.200 K.

(En Canarias 2013 se preguntan los apartados a, b y el e con la reacción opuesta y en Granada a, b, c y d).

5.48. A efectos prácticos puede considerarse la gasolina (ρ = 0,800 kg L^{-1}) como octano, C_8H_{18}. Sabiendo que las entalpías estándar de formación del agua(g) , dióxido de carbono y octano son, respectivamente, –242,0; –394,0 y –250,0 kJ mol^{-1}. Calcule:
a) El calor producido en la combustión de 2,00 L de gasolina.
b) La energía necesaria por cada kilómetro, si un automóvil consume 5,00 L de gasolina cada 100 km.

(Cádiz 2005)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del octano es:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(g)$$

La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

$$\Delta H° = 9\ \Delta_f H°(H_2O) + 8\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_8H_{18})$$

$$= \left(9\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-242{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(8\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-394{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \frac{-250{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_8H_{18}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_c H°(C_8H_{18}) = -5.080\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

El calor desprendido al quemarse 2,00 L de octano es:

$$2{,}00\ \text{L}\ C_8H_{18} \cdot \frac{0{,}800\ \text{kg}\ C_8H_{18}}{1\ \text{L}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_8H_{18}}{1\ \text{kg}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}}{114{,}0\ \text{g}\ C_8H_{18}} \cdot \frac{-5.080\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = -7{,}13 \cdot 10^4\ \text{kJ}$$

b) Relacionando el valor obtenido en el apartado anterior con el consumo cada 100 km recorridos:

$$\frac{-7{,}13\cdot 10^4\ \text{kJ}}{2{,}00\ \text{L}\ C_8H_{18}}\cdot\frac{5{,}00\ \text{L}\ C_8H_{18}}{100\ \text{km}} = -1{,}78\cdot 10^3\ \text{kJ km}^{-1}$$

5.49. Con los datos de las siguientes sustancias en estado gaseoso:

Sustancia	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$C_4H_{10}(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−393,5	−241,8	−125,7	0
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	213,7	188,8	310,2	205,1

responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
a) Escriba la reacción de combustión del butano.
b) Calcule la entalpía de combustión del butano.
c) Calcule la variación de energía de Gibbs estándar para la combustión del butano contenido en una bombona comercial (13,6 kg).
d) Calcule la energía media del enlace O—H.
e) Determine el número de bombonas de butano comercial que harían falta para calentar el agua de una piscina con capacidad para 50,0 m^3 desde 14 °C a 27 °C.
(Datos. Energías medias de enlace (kJ mol^{-1}), C–C: 346; C=O: 730; O=O: 487; C–H: 413. Suponga que el agua tiene densidad = 1.000 kg m^{-3} y calor específico = 4,18 kJ kg^{-1} °C^{-1}).

(Castilla y León 2005)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del butano, C_4H_{10}, es:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(g)$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 5\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_4H_{10}) =$$
$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O\cdot\frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2\cdot\frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10}\cdot\frac{-125{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_{10}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.657\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) El valor de $\Delta G°$ de un proceso se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción de combustión del butano es:

$$\Delta S° = [5\ S°(H_2O) + 4\ S°(CO_2)] - [S°(C_4H_{10}) + 13/2\ S°(O_2)] =$$
$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O\cdot\frac{188{,}8\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2\cdot\frac{213{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$
$$-\left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10}\cdot\frac{310{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_4H_{10}}\right) - \left(\frac{13}{2}\ \text{mol}\ O_2\cdot\frac{205{,}1\ \text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}\ O_2}\right) = 155{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del butano a 298 K es:

$$\Delta G = (-2.657\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[298\ \text{K}\cdot(155{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -2.704\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 298 K ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

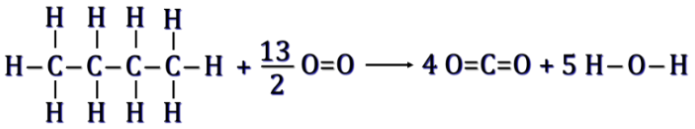
La variación de energía de Gibbs al quemar el C_4H_{10} contenido en una bombona comercial es:

$$13{,}6\ \text{kg}\ C_4H_{10} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_4H_{10}}{1\ \text{kg}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{-2.704\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = -6{,}34 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_r\ E_{\text{enlace}}\ (\text{rotos en reactivos}) - \Sigma\ \nu_p\ E_{\text{enlace}}\ (\text{formados en productos})$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 3 mol de enlaces C−C, 10 mol de enlaces C−H y 6,5 mol de enlaces O=O, y se forman 8 mol de enlaces C=O y 10 mol de enlaces O−H.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H° = (3\ E_{\text{C–C}} + 10\ E_{\text{C–H}} + 6{,}5\ E_{\text{O=O}}) - (8\ E_{\text{C=O}} + 10\ E_{\text{O–H}}) =$$

Considerando la combustión de 1 mol de C_4H_{10}:

$$-2.657\ \text{kJ} = \left(3\ \text{mol C–C} \cdot \frac{346\ \text{kJ}}{\text{mol C–C}}\right) + \left(10\ \text{mol C–H} \cdot \frac{413\ \text{kJ}}{\text{mol C–H}}\right) + \left(6{,}5\ \text{mol O=O} \cdot \frac{487\ \text{kJ}}{\text{mol O=O}}\right) -$$
$$-\left(8\ \text{mol C=O} \cdot \frac{730\ \text{kJ}}{\text{mol C=O}}\right) - (10\ \text{mol O–H} \cdot E_{\text{O–H}})$$

Se obtiene, $E_{\text{O–H}} = 515\ \text{kJ mol}^{-1}$.

e) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

$$(m_{H_2O}\ C_{H_2O}\ \Delta T) + (n_{C_4H_{10}}\ \Delta_c H°) = 0$$

Sustituyendo:

$$\left(50{,}0\ \text{m}^3\ H_2O \cdot \frac{10^3\ \text{kg}\ H_2O}{1\ \text{m}^3\ H_2O} \cdot 4{,}18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg °C}} \cdot (27 - 14)\ °\text{C}\right) + \left(n_{C_4H_{10}} \cdot \frac{-2.657\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_{10}}\right) = 0$$

Se obtiene, $n_{C_4H_{10}} = 1{,}02 \cdot 10^3$ mol.

Relacionando la cantidad de C_4H_{10} con el contenido de este en una bombona comercial:

$$1{,}02 \cdot 10^3\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{1\ \text{kg}\ C_4H_{10}}{10^3\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{1\ \text{bombona}}{13{,}6\ \text{kg}\ C_4H_{10}} = 4{,}35 \rightarrow 5\ \text{bombonas}$$

5.50. El ácido acético se obtiene industrialmente por reacción del metanol, CH_3OH, con monóxido de carbono.
a) Escriba y ajusta la reacción anterior.
b) Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
c) Calcule la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50,0 kg de metanol 87,0 % de riqueza con 30,0 kg monóxido de carbono 70,0 % de riqueza. El rendimiento de la reacción es 80,0 %.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): metanol = −238; ácido acético = −485; monóxido de carbono = −110).

(Asturias 2006)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención de CH_3COOH es:

$$CH_3OH(l) + CO(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CH_3COOH) - [\Delta_f H°(CH_3OH) + \Delta_f H°(CO)] =$$

$$= \left(1\text{ mol } CH_3COOH \cdot \frac{-485\text{ kJ}}{\text{mol } CH_3COOH}\right) - \left(1\text{ mol } CH_3OH \cdot \frac{-238\text{ kJ}}{\text{mol } CH_3OH}\right) - \left(1\text{ mol CO} \cdot \frac{-110\text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -137\text{ kJ mol}^{-1}$.

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un proceso exotérmico en el que se libera calor.

c) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. El número de moles de cada reactivo es:

$$50{,}0\text{ kg } CH_3OH\ 87\ \% \cdot \frac{10^3\text{ g } CH_3OH\ 87{,}0\ \%}{1\text{ kg } CH_3OH\ 87\ \%} \cdot \frac{87{,}0\text{ g } CH_3OH}{100\text{ g } CH_3OH\ 87\ \%} \cdot \frac{1\text{ mol } CH_3OH}{32{,}0\text{ g } CH_3OH} = 1{,}36 \cdot 10^3\text{ mol } CH_3OH$$

$$50{,}0\text{ kg CO } 70{,}0\ \% \cdot \frac{10^3\text{ g CO } 70{,}0\ \%}{1\text{ kg CO } 70{,}0\ \%} \cdot \frac{70{,}0\text{ g CO}}{100\text{ g CO } 70{,}0\ \%} \cdot \frac{1\text{ mol CO}}{28{,}0\text{ g CO}} = 750\text{ mol CO}$$

La relación molar es:

$$\frac{1{,}36 \cdot 10^3\text{ mol } CH_3OH}{750\text{ mol CO}} = 1{,}81$$

Como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que sobra CH_3OH, por lo que CO es el reactivo limitante que determina la cantidad de CH_3COOH formado y el calor desprendido en la reacción con un rendimiento del 80,0 %:

$$750\text{ mol CO} \cdot \frac{1\text{ mol } CH_3COOH}{1\text{ mol CO}} \cdot \frac{80{,}0\text{ mol } CH_3COOH\ (\text{real})}{100\text{ mol } CH_3COOH\ (\text{teórico})} \cdot \frac{-137\text{ kJ}}{1\text{ mol CO}} = -8{,}22 \cdot 10^4\text{ kJ}$$

5.51. La dimetilhidracina, $N_2H_2(CH_3)_2$, se utiliza como combustible de cohetes. Cuando reacciona con oxígeno la ecuación termoquímica de la reacción es:

$$\tfrac{1}{2}\, N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\, H_2O(g) + \tfrac{1}{2}\, N_2(g) \qquad \Delta H° = -901{,}6\text{ kJ}$$

a) Calcule $\Delta H°$ para las siguientes reacciones:

$$N_2H_2(CH_3)_2(l) + 4\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 4\, H_2O(g) + N_2(g)$$

$$CO_2(g) + 2\, H_2O(g) + \tfrac{1}{2}\, N_2(g) \rightarrow \tfrac{1}{2}\, N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\, O_2(g)$$

b) Sabiendo que el calor de vaporización del agua es 44,0 kJ mol^{-1}, calcule $\Delta H°$ para la reacción:

$$\tfrac{1}{2}\, N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\, H_2O(l) + \tfrac{1}{2}\, N_2(g)$$

c) Los calores de formación del $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ son –393,5 y –241,8 kJ mol^{-1}, respectivamente. Calcule $\Delta_f H°$ del $N_2H_2(CH_3)_2(l)$.

d) ¿Cuánto calor se desprende al quemarse en un recipiente abierto 10,0 g de $N_2H_2(CH_3)_2(l)$?

e) La temperatura de un calorímetro aumenta 1,78 °C cuando se absorben 8,55 kJ. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro.

f) En el calorímetro del apartado anterior se quema dimetilhidracina a 25 °C. Si la temperatura aumenta hasta 29,55 °C, ¿qué masa de dimetilhidracina se ha quemado?

(Baleares 2006)

a) La primera de las reacciones propuestas es la reacción inicial de la que se ha eliminado el coeficiente fraccionario de la dimetilhidracina multiplicando por 2, por lo tanto, la entalpía de dicha reacción es doble de la entalpía dada:

$$\Delta H° = 2 \cdot (-901{,}6\text{ kJ}) = -1.803\text{ kJ mol}^{-1}$$

La segunda de las reacciones propuestas es la reacción inversa a la reacción inicial, por tanto, la entalpía de dicha reacción es la misma que esta pero con el signo opuesto, $\Delta H° = 901{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$.

b) Las ecuaciones termoquímicas propuestas son:

$$\tfrac{1}{2}\ N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) + \tfrac{1}{2}\ N_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-901{,}6\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (+44\ \text{kJ mol}^{-1})$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), estas ecuaciones se pueden reescribir como:

$$\tfrac{1}{2}\ N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) + \tfrac{1}{2}\ N_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-901{,}6\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ H_2O(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (+44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\tfrac{1}{2}\ N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) + \tfrac{1}{2}\ N_2(g) \qquad \Delta H° = -990\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) La entalpía de una reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la siguiente ecuación termoquímica:

$$\tfrac{1}{2}\ N_2H_2(CH_3)_2(l) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) + \tfrac{1}{2}\ N_2(g) \qquad \Delta H° = -901{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía es:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \tfrac{1}{2}\ \Delta_f H°(N_2H_2(CH_3)_2)$$

$$-901{,}6\ \text{kJ mol}^{-1} = \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(\frac{1}{2} \cdot \Delta_f H°(N_2H_2(CH_3)_2)\right)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(N_2H_2(CH_3)_2) = -49{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ y del $N_2(g)$ ya que, por convenio, ambos son nulos.

d) Relacionando la masa de dimetilhidracina y la entalpía de reacción:

$$10{,}0\ \text{g}\ N_2H_2(CH_3)_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2H_2(CH_3)_2}{60{,}0\ \text{g}\ N_2H_2(CH_3)_2} \cdot \frac{-1.803\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ N_2H_2(CH_3)_2} = -301\ \text{kJ}$$

e) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_r = \text{calor suministrado por la reacción} \end{cases}$$

$$(k_{\text{cal}}\ \Delta T) + Q_r = 0$$

El valor de la capacidad calorífica del calorímetro es:

$$k_{\text{cal}} = -\frac{(-8{,}55\ \text{kJ})}{1{,}78\ \text{K}} = 4{,}80\ \text{kJ K}^{-1}$$

e) Haciendo la misma consideración en el calorímetro que en el apartado anterior, se cumple que:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_r = \text{calor suministrado por la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$[(4{,}80\ \text{kJ K}^{-1}) \cdot (29{,}55 - 25)]\ \text{K} + \left(m\ \text{g}\ N_2H_2(CH_3)_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2H_2(CH_3)_2}{60{,}0\ \text{g}\ N_2H_2(CH_3)_2} \cdot \frac{-1.803\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ N_2H_2(CH_3)_2}\right) = 0$$

Se obtiene, $m = 0{,}727\ \text{g}\ N_2H_2(CH_3)_2$.

5.52. Al quemar 1,000 g de eteno gas, $CH_2{=}CH_2$, y 1,000 g de etanol líquido, C_2H_5OH, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ se desprenden 50,42 y 29,73 kJ, respectivamente. Calcule:

a) La entalpía de las reacciones no ajustadas:

a1) $C_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

a2) $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

a3) $C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l)$

b) Las entalpías de formación del eteno y el etanol.

c) La variación de energía interna a 320 °C de las reacciones, no ajustadas:

c1) $C_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

c2) $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

d) Utilizando los datos de energías de enlace de la tabla:

Enlace:	C=C	C–H	C=O	O–H	O=O
Energía (kJ mol^{-1})	651,58	414,57	745,39	460,64	494,14

calcule la entalpía de la primera reacción, y compárela con el valor obtenido en el apartado a1. Comente las diferencias y justifíquelas.

(Datos. Entalpías de formación (kJ mol^{-1}): $CO_2(g) = -393{,}8$; $H_2O(l) = -286{,}0$).

(Valencia 2006) (Valencia 2008)

a1) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

La entalpía de combustión del eteno es:

$$\Delta_c H° = \frac{-50{,}42\ \text{kJ}}{1{,}000\ \text{g}\ C_2H_4} \cdot \frac{28{,}00\ \text{g}\ C_2H_4}{1\ \text{mol}\ C_2H_4} = -1.412\ \text{kJ mol}^{-1}$$

a2) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

La entalpía de combustión del etanol es:

$$\Delta_c H° = \frac{-29{,}73\ \text{kJ}}{1{,}000\ \text{g}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{46{,}00\ \text{g}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH} = -1.368\ \text{kJ mol}^{-1}$$

a3) La ecuación química ajustada correspondiente a la hidratación del eteno es:

$$C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los apartados a1) y a2) se pueden reescribir como:

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-1.412\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (+1.368\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H° = -44{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.412\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_4)$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_4 \cdot \frac{-1.412\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_4}\right) = \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-286{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + 2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2} - \Delta_f H°(C_2H_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_4) = 52{,}10\ \text{kJ mol}^{-1}$.

▪ La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.368\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Procediendo de igual forma que con el eteno:

$$\Delta H° = 3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_5OH)$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \frac{-1.368\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_5OH}\right) = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-286{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_5OH)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_5OH) = -277{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$.

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas

c1) El valor de la energía interna para la combustión del eteno es:

$$\Delta U° = (-1.412\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-2) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (320 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -1.402\ \text{kJ mol}^{-1}$.

c2) El valor de la energía interna para la combustión del etanol es:

$$\Delta U° = (-1.368\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-1) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (320 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -1.363\ \text{kJ mol}^{-1}$.

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_r\ E_{\text{enlace}}\ (\text{rotos en reactivos}) - \Sigma\ \nu_p\ E_{\text{enlace}}\ (\text{formados en productos})$$

En la combustión del eteno se rompen 1 mol de enlaces C=C, 4 mol de enlaces C−H y 3 mol de enlaces O=O, y se forman 4 mol de enlaces O−H y 4 mol de enlaces C=O.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H° = (E_{C=C} + 4\ E_{C-H} + 3\ E_{O=O}) - (4\ E_{O-H} + 4\ E_{C=O}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol C=C} \cdot \frac{651{,}58\ \text{kJ}}{\text{mol C=C}}\right) + \left(4\ \text{mol C–H} \cdot \frac{414{,}57\ \text{kJ}}{\text{mol C–H}}\right) + \left(3\ \text{mol O=O} \cdot \frac{494{,}14\ \text{kJ}}{\text{mol O=O}}\right) -$$

$$-\left(4\ \text{mol O–H} \cdot \frac{460{,}64\ \text{kJ}}{\text{mol O–H}}\right) - \left(4\ \text{mol C=O} \cdot \frac{745{,}39\ \text{kJ}}{\text{mol C=O}}\right) = -1.031{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El valor obtenido a partir de las energías de enlace es inferior al que se obtiene a partir de las entalpías de formación, –1.412 kJ. Esto es debido a que los valores de las energías de enlace utilizados son valores promedio y no los vaores experimentales que se obtienen cuando se mide la entalpía de combustión con una bomba calorimétrica. Además, habría que tener en cuenta el calor molar latente de vaporización de las dos moléculas de agua formadas (–88,0 kJ).

El problema propuesto en 2008 es el mismo solo que con las entalpías expresadas en kcal mol^{-1} y la energía interna calculada a 298 K. Las correspondientes soluciones en kcal mol^{-1} son:

a1) $\Delta_c H°(C_2H_4) = -337{,}12$ a2) $\Delta_c H°(C_2H_5OH) = -326{,}6$ a3) $\Delta H° = -10{,}52$ b1) $\Delta_f H°(C_2H_4) = 12{,}42$
b2) $\Delta_f H°(C_2H_5OH) = -66{,}4$ c1) $\Delta_c U°(C_2H_4) = -335{,}94$ c2) $\Delta_c U°(C_2H_5OH) = -326$ d) $\Delta H° = -255$

5.53. La reacción de formación del metanol es:

$$C(s) + 2\ H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

A partir de las ecuaciones químicas siguientes:

$$CH_3OH(l) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -725\ kJ$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393\ kJ$$

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -286\ kJ$$

Calcule:

a) El calor molar de formación del metanol.

b) La masa de hielo, a 0 °C, que puede fundirse con la combustión de 1 litro de metanol.

(Datos. Densidad del metanol = 0,792 g mL^{-1}; calor latente de fusión del hielo = 334 kJ kg^{-1}).

(Córdoba 2006)

a) De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de forma que sumadas se obtenga la reacción deseada:

$$CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_3OH(l) + 3/2\ O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ mol \cdot (725\ kJ\ mol^{-1})$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ mol \cdot (-393\ kJ\ mol^{-1})$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 2\ mol \cdot (-286\ kJ\ mol^{-1})$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$C(s) + 2\ H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l) \qquad \Delta_f H° = -240\ kJ\ mol^{-1}$$

b) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{sistema} = 0$, se puede escribir el siguiente balance de energía:

$$Q_{sistema} = Q_{fus} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{fus} = \text{calor absorbido por el hielo para fundirse} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

$$(m_{hielo}\ \Delta_{fus}H°) + \left(m_{CH_3OH}\ \Delta_c H°\right) = 0$$

La masa de hielo que se funde es:

$$m_{hielo} = -\frac{1\ L\ CH_3OH \cdot \frac{10^3\ mL\ CH_3OH}{1\ L\ CH_3OH} \cdot \frac{0{,}792\ g\ CH_3OH}{1\ mL\ CH_3OH} \cdot \frac{1\ mol\ CH_3OH}{32{,}0\ g\ CH_3OH} \cdot \frac{-725\ kJ}{1\ mol\ CH_3OH}}{334\ kJ\ kg^{-1}} = 53{,}7\ kg$$

5.54. En el proceso de reacción del oxígeno con el cobre para formar óxido de cobre(II) se desprenden 2,30 kJ por cada gramo de cobre reaccionado, a 298 K y 760 mmHg. Calcule:

a) La entalpía de formación del óxido de cobre(II).

b) El calor desprendido cuando reaccionan 100 L de oxígeno, medidos a 1,50 atm y 27 °C.

(Cádiz 2006)

a) La reacción de formación del CuO(s) es:

$$Cu(s) + ½\ O_2(g) \rightarrow CuO(s)$$

La entalpía de la reacción se obtiene relacionando el calor desprendido con la cantidad de cobre que reacciona:

$$\Delta H° = \frac{-2{,}30\ kJ}{g\ Cu} \cdot \frac{63{,}5\ g\ Cu}{1\ mol\ Cu} = -146\ kJ\ mol^{-1}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal, el número de moles de gas obtenido es:

$$n = \frac{1{,}50\ atm \cdot (100\ L\ O_2)}{(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ K} = 6{,}14\ mol\ O_2$$

El calor que se desprende cuando reacciona esa cantidad O_2 es:

$$6{,}14\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{-146\ \text{kJ}}{0{,}5\ \text{mol O}_2} = -1{,}79 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

5.55. La nitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$, es un líquido aceitoso que se ha usado tradicionalmente para fabricar explosivos. Alfred Nobel ya la empleó en 1866 para fabricar dinamita. Actualmente también se usa en medicina para aliviar el dolor de tórax en la angina de pecho ya que actúa como vasodilatador.
La nitroglicerina se descompone a la presión de 1 atm y 25 °C de temperatura para producir los gases nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno y agua líquida, desprendiendo 67,90 kJ en la descomposición de 10,00 g de nitroglicerina.
a) Escriba la ecuación ajustada de la descomposición de la nitroglicerina.
b) Calcule la entalpía estándar de formación de la nitroglicerina.
c) Realice el diagrama entálpico de formación de la nitroglicerina etiquetándolo completamente.
d) Se estima que a la temperatura de 41 °C la nitroglicerina se vuelve inestable estallando con una violenta explosión. Discuta la espontaneidad del proceso a 41 °C e indique, de modo razonado, si existe alguna temperatura a la cual cambie la espontaneidad.
e) Una dosis de nitroglicerina para aliviar la angina de pecho es de 0,60 mg, suponiendo que tarde o temprano en el organismo se descompone totalmente esa cantidad, aunque no de forma explosiva, según la reacción dada. ¿Cuántas calorías se liberan?
f) ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, se obtendrá de la descomposición completa de un cartucho de 250 g de nitroglicerina en condiciones normales?
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g) = -393{,}5$; $H_2O(l) = -285{,}8$).

(Castilla y León 2006) (Asturias 2014) (Jaén 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición de un mol de nitroglicerina es:

$$C_3H_5N_3O_9(l) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 5/2\ H_2O(l) + 3/2\ N_2(g) + 1/4\ O_2(g)$$

b) La variación de entalpía asociada a la anterior reacción es:

$$\Delta H° = \frac{-67{,}90\ \text{kJ}}{10{,}00\ \text{g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \cdot \frac{227{,}0\ \text{g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{1\ \text{mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} = -1.541\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= [2{,}5\ \Delta_f H°\ (H_2O) + 3\ \Delta_f H°\ (CO_2)] - [\Delta_f H°\ (C_3H_5N_3O_9)]$$

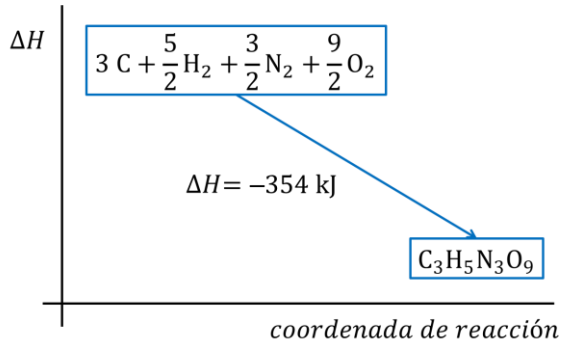
Sustituyendo:

$$-1.541\ \text{kJ} = \left(2{,}5\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(3\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - (1\ \text{mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°\ (C_3H_5N_3O_9) = -354{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $N_2(g)$ y $O_2(g)$ ya que, por convenio, estos valores son nulos.

c) El diagrama entálpico correspondiente a la explosión de la nitroglicerina es:



d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de líquido a gas

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

e) Relacionando la masa de nitroglicerina y la entalpía de reacción:

$$0{,}600 \text{ mg } C_3H_5N_3O_9 \cdot \frac{1 \text{ mmol } C_3H_5N_3O_9}{227{,}0 \text{ mg } C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{-1.541 \text{ J}}{1 \text{ mmol } C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4{,}18 \text{ J}} = -0{,}974 \text{ cal}$$

f) Relacionando nitroglicerina con O_2:

$$250 \text{ g } C_3H_5N_3O_9 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9}{227{,}0 \text{ g } C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9} = 0{,}275 \text{ mol } O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de O_2 generado en el proceso es:

$$V = \frac{(0{,}275 \text{ mol } O_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6{,}16 \text{ L } O_2$$

(En Castilla y León 2006 y Jaén 2016 solo se preguntan los apartados a, b, d y f).

5.56. Los diamantes constituyen un material de gran importancia industrial (técnicas láser, puntas de perforadoras industriales, etc.), además, tienen gran importancia en joyería.
Determine las entalpías de formación del diamante, obtenido a partir del grafito y de la hulla, respectivamente. ¿En cuál de los casos es menor la entalpía?
(Datos. Entalpías de combustión (kJ mol^{-1}): C(grafito) = –393,05; C(diamante) = –394,93).

(Canarias 2006)

Las ecuaciones termoquímicas de la combustión del grafito, diamante y hulla, son, respectivamente:

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393{,}05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394{,}93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(\text{hulla}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -404{,}21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = 1 \text{ mol} \cdot (-393{,}05 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$CO_2(g) \rightarrow C(\text{diamante}) + O_2(g) \qquad \Delta H° = 1 \text{ mol} \cdot (+394{,}93 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene la variación de entalpía para la transformación de grafito en diamante:

$$C(\text{grafito}) \rightarrow C(\text{diamante}) \qquad \Delta H° = 1{,}88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$C(\text{hulla}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = 1 \text{ mol} \cdot (-404{,}21 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$CO_2(g) \rightarrow C(\text{diamante}) + O_2(g) \qquad \Delta H° = 1 \text{ mol} \cdot (+394{,}93 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene la variación de entalpía para la transformación de hulla en diamante:

$$C(\text{hulla}) \rightarrow C(\text{diamante}) \qquad \Delta H° = -9{,}28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Considerando valores absolutos de las entalpías, esta es menor si se forma el diamante a partir de hulla.

5.57. A partir de los siguientes datos termodinámicos, todos ellos a 25,0 °C:

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
$CH_3OH(l)$	–239,1	126,8
$CO(g)$	–110,5	197,5
$H_2(g)$	0	130,5

a) Calcule los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción de síntesis del metanol a partir de CO y H_2 gaseosos.
b) En condiciones estándar, ¿será espontánea dicha reacción?

(Canarias 2006)

a) La ecuación química correspondiente a la síntesis de metanol a partir de CO y H_2 es:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CH_3OH) - \Delta_f H°(CO) =$$

$$= \left(1\text{ mol } CH_3OH \cdot \frac{-239{,}1\text{ kJ}}{\text{mol } CH_3OH}\right) - \left(1\text{ mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -128{,}6\text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $H_2(g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de entropía de la reacción propuesta puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) = [\,S°(CH_3OH)] - [S°(CO) + 2\,S°(H_2)] =$$

$$= \left(1\text{ mol } CH_3OH \cdot \frac{126{,}8\text{ J}}{\text{K mol } CH_3OH}\right) - \left(1\text{ mol CO} \cdot \frac{197{,}5\text{ J}}{\text{K mol CO}}\right) - \left(2\text{ mol } H_2 \cdot \frac{130{,}5\text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } H_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = -331{,}7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-128{,}6\text{ kJ mol}^{-1}) - \left[(25{,}0 + 273{,}15)\text{ K} \cdot (-331{,}7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right] = -29{,}70\text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

5.58. Las entalpías de combustión (kcal mol^{-1}) del etanol y del etanal son, –327,6 y –279,0, respectivamente.
a) Escriba las reacciones de combustión del etanol y del etanal ajustadas.
b) Calcule la variación de entalpía de la reacción de oxidación del etanol líquido en exceso de oxígeno para dar etanal y agua, ambos compuestos en estado líquido.
c) ¿Cuál de las dos sustancias producirá más calor en el proceso de combustión?

(Canarias 2007)

a) Las ecuaciones termoquímicas ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y etanal son, respectivamente:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -327{,}6\text{ kcal mol}^{-1}$$

$$C_2H_4O(l) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -279{,}0\text{ kcal mol}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la oxidación del etanol es:

$$C_2H_5OH(l) + ½\ O_2(g) \rightarrow C_2H_4O(g) + H_2O(l)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-327{,}6\ \text{kcal mol}^{-1})$$

$$2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_4O(l) + \frac{5}{2}O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-279{,}0\ \text{kcal mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$C_2H_5OH(l) + ½\ O_2(g) \rightarrow C_2H_4O(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -48{,}60\ \text{kcal mol}^{-1}$$

c) Comparando las entalpías de combustión, se observa que la combustión del etanol desprende, por mol, más calor que el etanal.

5.59. Indique, razonando la respuesta, como varía la entropía (aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:
a) Congelación del agua.
b) Demolición de un edificio.
c) Condensación de amoníaco gaseoso.
d) Separación de los componentes de una mezcla.

(Canarias 2007)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S°_{(gas)} > S°_{(líquido)} > S°_{(sólido)}$$

La variación de entropía de una reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

a-c) La congelación del agua y condensación del amoniaco gaseoso:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s) \qquad NH_3(g) \rightarrow NH_3(l)$$

son cambios de estado que conllevan una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$), ya que se pasa de un estado líquido (o gaseoso) con mayor grado de desorden a estado sólido (o líquido) más ordenado.

b) La demolición de un edificio conlleva un aumento del desorden ya que se pasa de una estructura ordenada (paredes, tabiques, etc.) a una estructura menos ordenada (escombros). Por tanto, es un proceso que que conlleva un aumento de la entropía ($\Delta S° > 0$).

d) La separación de los componentes de una mezcla conlleva una disminución del desorden en el sistema ya que separar los componentes implica ordenarlos. Por tanto, es un proceso que que conlleva una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$).

5.60. Cuando el yoduro de sodio, NaI, se disuelve en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Conteste de forma razonada a las siguientes cuestiones:
a) Cual será el signo de la variación de entalpía, ΔH.
b) ¿Qué magnitud es mayor ΔH o $T\Delta S$?

(Canarias 2007)

a) Al disolver el NaI en agua:

$$NaI(s) \rightarrow Na^+(aq) + I^-(aq)$$

se produce una disminución espontánea de la temperatura. Esto indica que en el proceso de disolución se absorbe calor, por lo tanto se trata de un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$).

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El proceso de disolución implica un aumento del desorden, ya que se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución menos ordenada, por tanto, se produce un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$).

Para que el proceso sea espontáneo a temperatura ambiente ha de cumplirse que $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

5.61. En Inglaterra, país con gran tradición en el consumo del té, Nescafé ha lanzado recientemente una lata de café autocalentable. Para tal propósito, se aprieta un botón que mezcla agua con CaO sólido. La reacción libera suficiente energía en forma de calor para calentar los 210 mL de café unos 40° por encima de la temperatura de la lata.

a) Teniendo en cuenta que la ecuación de la reacción del óxido de calcio con el agua es:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

y considerando que las entalpías estándar de formación (a 25 °C) son –1.003, –635 y –286 kJ mol^{-1}, respectivamente, calcule la entalpía molar estándar de la reacción.

b) Suponiendo que la capacidad calorífica específica del café es la misma que la del agua (4,18 J g^{-1} K^{-1}), calcule la energía necesaria para aumentar 40° la temperatura de 210 mL de café (ρ = 1,02 g mL^{-1}). ¿Qué cantidad mínima de CaO es necesaria para calentar la lata del modo que indica la propaganda?

c) Considerando que las entropías absolutas estándar (a 25 °C) del hidróxido de calcio, óxido de calcio y agua son 83,39; 39,70 y 69,80 J mol^{-1} K^{-1}, respectivamente, justifique el signo de la variación de entropía estándar de la reacción y la razón por la que la reacción es espontánea.

d) Calcule la temperature a la que dejaría de ser espontánea esta reacción, suponiendo que las funciones de estado necesarias para su cálculo son independientes de la temperatura.

(Sevilla 2007)

a) La variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 1 \text{ mol } Ca(OH)_2 \cdot \frac{-1.003 \text{ kJ}}{\text{mol } Ca(OH)_2} - 1 \text{ mol CaO} \cdot \frac{-635 \text{ kJ}}{\text{mol CaO}} - 1 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} = -82{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, y que la cantidad de calor que absorbe la lata es despreciable comparado con el que absorbe el café, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{café}} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{café}} = \text{calor absorbido por el café} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

El calor absorbido por el café para elevar su temperatura es:

$$Q_{\text{café}} = m_{H_2O}\, C_{H_2O}\, \Delta T = 210 \text{ mL café} \cdot \frac{1{,}02 \text{ g café}}{1 \text{ mL café}} \cdot (4{,}18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 40 \text{ K} = 3{,}58 \cdot 10^4 \text{ J}$$

La cantidad de CaO que se necesita para aportar esa cantidad de calor es:

$$3{,}58 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} + m \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56{,}1 \text{ g CaO}} \cdot \frac{-82{,}0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaO}} = 0 \quad \rightarrow \quad m = 24{,}5 \text{ g CaO}$$

c) La variación de entropía de la reacción que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 1 \text{ mol } Ca(OH)_2 \cdot \frac{83{,}39 \text{ J}}{\text{K mol } Ca(OH)_2} - 1 \text{ mol CaO} \cdot \frac{39{,}70 \text{ J}}{\text{K mol CaO}} - 1 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{69{,}80 \text{ J}}{\text{K mol } H_2O}$$

Se obtiene, $\Delta S° = -26{,}11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de sustancia

Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de $\Delta G°$ a 25 °C es:

$$\Delta G° = (-82{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (-26{,}11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -74{,}2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25,0 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este y a partir de cual la reacción se vuelve no espontánea:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-82{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}}{-26{,}11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 3.141 \text{ K}$$

5.62. El calor de reacción correspondiente a la descomposición térmica del carbonato de calcio es 42,49 kcal mol^{-1}, siendo los productos de reacción que se obtienen óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcule: a) El consumo de carbón mineral que hay que añadir a un horno de calefacción para obtener una tonelada de óxido de calcio, suponiendo que el rendimiento térmico del horno sea del 70,0 %. Se sabe que la entalpía de la reacción:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H° = -94{,}52$ kcal mol^{-1}.

b) El volumen de CO_2 que se desprenden en este proceso en condiciones normales.

(Cádiz 2007)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la descomposición térmica del $CaCO_3$ es:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = 42{,}49 \text{ kcal mol}^{-1}$$

El calor necesario para obtener una tonelada de CaO es:

$$1{,}00 \text{ t CaO} \cdot \frac{10^6 \text{ g CaO}}{1 \text{ t CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56{,}1 \text{ g CaO}} \frac{42{,}49 \text{ kcal}}{1 \text{ mol CaO}} = 7{,}59 \cdot 10^5 \text{ kcal}$$

Como el rendimiento térmico del horno es del 70 % la cantidad de calor que se debería proporcionar es:

$$7{,}59 \cdot 10^5 \text{ kcal} \cdot \frac{100 \text{ kcal (teórico)}}{70{,}0 \text{ kcal (real)}} = 1{,}08 \cdot 10^6 \text{ kcal}$$

Relacionando este calor con el que se desprende en la combustión del carbono:

$$1{,}08 \cdot 10^6 \text{ kcal} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{94{,}52 \text{ kcal}} = 1{,}14 \cdot 10^4 \text{ mol C}$$

Suponiendo que el carbón contiene 100 % de C, la masa correspondiente de este es:

$$1{,}14 \cdot 10^4 \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 1{,}37 \cdot 10^5 \text{ g C}$$

b) Relacionando C con CO_2:

$$1{,}14 \cdot 10^4 \text{ mol C} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol C}} = 1{,}14 \cdot 10^4 \text{ mol } CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de CO_2 generado en el proceso es:

$$V = \frac{(1{,}14 \cdot 10^4 \text{ mol } CO_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2{,}55 \cdot 10^5 \text{ L } CO_2$$

5.63. Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias muy frías sufren la llamada "peste del estaño", donde el estaño metálico (estaño blanco) se transforma en estaño gris (forma no metálica de aspecto pulverulento). A partir de los siguientes datos determine por debajo de qué temperatura se produce la peste del estaño:

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
Sn(blanco)	0,00	51,55
Sn(gris)	–2,09	44,14

(Canarias 2008) (Galicia 2013) (Castilla y León 2014)

Se trata de determinar la temperatura de equilibrio del proceso:

$$\text{Sn(blanco)} \rightarrow \text{Sn(gris)}$$

▪ En primer lugar debe determinarse la variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1 \text{ mol Sn(gris)} \cdot \frac{-2{,}09 \text{ kJ}}{\text{mol Sn(gris)}}\right) - \left(1 \text{ mol Sn(blanco)} \cdot \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol Sn(blanco)}}\right) = -2{,}09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ Seguidamente, se debe determinar la variación de entropía de la reacción que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1 \text{ mol Sn(gris)} \cdot \frac{44{,}14 \text{ J}}{\text{K mol Sn(gris)}}\right) - \left(1 \text{ mol Sn(blanco)} \cdot \frac{51{,}55 \text{ J}}{\text{K mol Sn(blanco)}}\right) = -7{,}410 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

▪ La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G° = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-2{,}09 \text{ kJ mol}^{-1}}{-7{,}410 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 282 \text{ K}$$

Por debajo de 282 K (8,90 °C) se cumple que $\Delta G° < 0$ y se produce la "peste del estaño", la transformación espontánea del Sn(blanco) en Sn(gris).

(En Galicia 2013 se pregunta en forma de cuestión multirespuesta).

5.64. Calcule el calor de formación del amoníaco si se sabe que la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno para dar este compuesto es exotérmica y que el calor desprendido en la reacción de obtención de un litro de amoníaco a 25 °C y 1 atm, aumenta 1,3 °C la temperatura de 0,50 kg de agua.
(Dato. Calor específico del agua = 4,18 J g^{-1} K^{-1}).

(Baleares 2008)

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$(m_{H_2O}\, C_{H_2O}\, \Delta T) + Q_r = 0$$

$$Q_r = -\left(0{,}50 \text{ kg H}_2\text{O} \cdot \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \cdot (4{,}18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1{,}3 \text{ K}\right) = -2{,}7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 4{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol NH}_3$$

Relacionando el calor desprendido con el número de moles de NH_3 se obtiene la entalpía de formación:

$$\Delta_f H° = \frac{-2{,}7 \cdot 10^3\ \text{J}}{4{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -66\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.65. Uno de los plásticos más utilizados actualmente es el polietileno. El producto de partida utilizado en su fabricación es el etileno. Si los calores estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son, respectivamente, –94,1 y –63,8 kcal mol^{-1} y sabiendo que el calor de combustión del etileno gas es –337,3 kcal mol^{-1}, determine el calor estándar de formación del citado reactivo gaseoso de partida.

(Castilla y León 2008)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etileno es:

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

$$= [2\ \Delta_f H°\ (H_2O) + 2\ \Delta_f H°\ (CO_2)] - \Delta_f H°\ (C_2H_4)$$

Sustituyendo:

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_4 \cdot \frac{-337{,}3\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_2H_4}\right) = \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-63{,}8\ \text{kcal}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-94{,}1\ \text{kcal}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°\ (C_2H_4) = 21{,}5\ \text{kcal mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.66. La combustión de 12,40 g de metano, llevada a cabo a presión constante, desprende 689,5 kJ, referidos a la temperatura de 25,0 °C. Teniendo en cuenta que a esta temperatura el agua producida está en estado líquido, determine:
a) La entalpía estándar de combustión del metano.
b) La energía de Gibbs correspondiente a la combustión del metano a 25,0 °C.
c) La entalpía de formación del metano a 25,0 °C.

Sustancia	$CH_4(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})		—	–393,5	–285,8
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	186,3	205,1	213,7	69,9

(Córdoba 2008)

a) La entalpía de combustión del metano es:

$$\Delta_c H° = \frac{-689{,}5\ \text{kJ}}{12{,}40\ \text{g CH}_4} \cdot \frac{16{,}00\ \text{g CH}_4}{1\ \text{mol CH}_4} = -889{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del metano es:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [2\ S°(H_2O) + 2\ S°(CO_2)] - [S°(CH_4) + 2\ S°(O_2)] =$$
$$= \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}9\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$
$$-\left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{186{,}3\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_4}\right) - \left(2\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}1\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) = -243\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del metano a 25 °C es:

$$\Delta G° = (-889{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15)\text{K} \cdot (-243\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -817\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25,0 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

c) La variación de entalpía asociada a un proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción de combustión del metano:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4)$$
$$\left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-889{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) = \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - 1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \Delta_f H°$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(CH_4) = -75{,}40\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.67. En un horno se descompone carbonato de calcio según:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = +179\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se utiliza como combustible propano, C_3H_8, cuya entalpía de combustión es $\Delta H° = -2.219{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$.
a) ¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si solo se aprovecha el 40,0 % del calor desprendido?
b) Calcule el volumen de aire, a 25 °C y 1 atm, necesario para la combustión del propano utilizado.
c) Calcule los kg de CO_2 emitidos a la atmósfera en todo el proceso.
(Dato. El aire contiene un 21,0 % en volumen de oxígeno).

(Murcia 2008)

a) La cantidad de $CaCO_3$ a descomponer es:

$$100\ \text{kg}\ CaCO_3 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{kg}\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3} = 1{,}00 \cdot 10^3\ \text{mol}\ CaCO_3$$

La energía necesaria para descomponer el $CaCO_3$ es:

$$1{,}00 \cdot 10^3\ \text{mol}\ CaCO_3 \cdot \frac{179\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} = 1{,}79 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

La cantidad de C_3H_8 necesaria para suministrar esa energía supuesto un rendimiento del 40,0 % es:

$$x\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{2.219{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} \cdot \frac{40{,}0\ \text{kJ (real)}}{100\ \text{kJ (teórico)}} = 1{,}79 \cdot 10^5\ \text{kJ} \quad \rightarrow \quad x = 202\ \text{mol}\ C_3H_8$$

La masa correspondiente es:

$$202\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} \cdot \frac{1\ \text{kg}\ C_3H_8}{10^3\ \text{g}\ C_3H_8} = 8{,}89\ \text{kg}\ C_3H_8$$

b) La ecuación química correspondiente a la combustión del $C_3H_8(g)$ es:

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

Relacionando C_3H_8 con O_2:

$$202 \text{ mol } C_3H_8 \cdot \frac{5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 1{,}01 \cdot 10^3 \text{ mol } O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1{,}01 \cdot 10^3 \text{ mol } O_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2{,}47 \cdot 10^4 \text{ L } O_2$$

El volumen de aire es:

$$2{,}47 \cdot 10^4 \text{ L } O_2 \frac{100 \text{ L aire}}{21{,}0 \text{ L } O_2} = 1{,}18 \cdot 10^5 \text{ L aire}$$

c) El CO_2 emitido a la atmósfera es el correspondiente a las reacciones:

▪ Descomposición del $CaCO_3$

$$1{,}00 \cdot 10^3 \text{ mol } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 1{,}00 \cdot 10^3 \text{ mol } CO_2$$

▪ Combustión del C_3H_8

$$202 \text{ mol } C_3H_8 \frac{3 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 606 \text{ mol } CO_2$$

La masa total de CO_2 emitido es:

$$(1{,}00 \cdot 10^3 + 606) \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ kg } CO_2}{10^3 \text{ g } CO_2} = 70{,}8 \text{ kg } CO_2$$

5.68. Durante la década de 1940, y debido a la escasez de gasolina, se utilizó como combustible para automóviles el monóxido de carbono obtenido a partir del carbón en los "gasógenos". Sabiendo que la combustión del CO(g) para dar CO_2(g) tiene una variación de entalpía de –238,0 kJ mol^{-1} a 25 °C:
a) Calcule la entalpía de formación del monóxido de carbono.
b) ¿Qué cantidad de calor se podría obtener al quemar 100 m^3 de CO medidos a 25 °C y 750 mmHg?
c) ¿Qué volumen ocuparía el O_2 necesario para la combustión del CO del apartado anterior, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura?
(Dato. $\Delta_f H°$ CO_2(g) = –393,5 kJ mol^{-1}).

(Cádiz 2008)

a) La ecuación química correspondiente a la formación del "gasógeno" es:

$$CO(g) + ½\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -238{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) = \Delta_f H°\ (CO_2) - \Delta_f H°\ (CO)$$

Sustituyendo:

$$\left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-238{,}0 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H°(CO)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°$ (CO) = –110,5 kJ mol^{-1}.

b) Suponiendo comportamiento ideal, la cantidad de gas que se quema es:

$$n = \frac{750 \text{ mmHg} \cdot (100 \text{ m}^3 \text{ CO})}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 4{,}04 \cdot 10^3 \text{ mol CO}$$

La cantidad de calor que se desprende en la combustión es:

$$4{,}04 \cdot 10^3 \text{ mol CO} \cdot \frac{-238{,}0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -9{,}62 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

c) Relacionando CO y O_2:

$$4{,}04\cdot10^3\ \text{mol CO}\cdot\frac{0{,}5\ \text{mol O}_2}{1\ \text{mol CO}}=2{,}02\cdot10^3\ \text{mol O}_2$$

El volumen ocupado por esta cantidad de gas es:

$$V=\frac{\left(2{,}02\cdot10^3\ \text{mol O}_2\right)\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}}{750\ \text{mmHg}}\cdot\frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}}=5{,}00\cdot10^4\ \text{L O}_2$$

5.69. En cuál de los procesos que se indican tiene lugar un cambio espontáneo a bajas temperaturas y no espontáneo a temperaturas altas.

a) $CS_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$ $\Delta H° = -238$ kJ
b) $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$ $\Delta H° = -2.816$ kJ
c) $CaO(s) + 3\ C(s) \rightarrow CaC_2(s) + CO(g)$ $\Delta H° = +462$ kJ
d) $N_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ NCl_3(l)$ $\Delta H° = +230$ kJ

(Canarias 2009)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G°=\Delta H°-T\Delta S° \quad\rightarrow\quad \begin{cases}\Delta G°>0 \text{ proceso no espontáneo}\\ \Delta G°<0 \text{ proceso espontáneo}\end{cases}$$

a) Para el caso de la reacción:

$$CS_2(g)+3\ Cl_2(g)\rightarrow CCl_4(g)+S_2Cl_2(g) \qquad \Delta H°=-238\ \text{kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H°<0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S°<0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que $|\Delta H°|>|T\Delta S°|$, entonces $\Delta G°<0$ y la reacción es espontánea; mientras que, si la temperatura es lo suficientemente alta ocurre lo contrario.

b) Para el caso de la combustión de la glucosa:

$$C_6H_{12}O_6(s)+6\ O_2(g)\rightarrow 6\ CO_2(g)+6\ H_2O(l) \qquad \Delta H°=-2.816\ \text{kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H°<0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S°>0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°|>|T\Delta S°|$, entonces $\Delta G°<0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

c) Para el caso de la reacción:

$$CaO(s)+3\ C(s)\rightarrow CaC_2(s)+CO(g) \qquad \Delta H°=+462\ \text{kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H°>0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S°>0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°|>|T\Delta S°|$, entonces $\Delta G°<0$ y la reacción es espontánea.

d) Para el caso de la formación del tricloruro de nitrógeno:

$$N_2(g)+3\ Cl_2(g)\rightarrow 2\ NCl_3(l) \qquad \Delta H°=+230\ \text{kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| < |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° > 0$ y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

5.70. En el punto de ebullición normal de un líquido se encuentran en equilibrio el líquido y el vapor y la presión parcial del vapor es de 1 atm. La presión sobre el líquido es de 1 atm, y tanto el líquido como el vapor se encuentran en estado estándar. A partir de los datos que se aportan, estimar la temperatura de ebullición del metanol.

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
$CH_3OH(l)$	–238,6	127
$CH_3OH(g)$	–201,2	238

(Canarias 2009)

- El equilibrio correspondiente a la vaporización del metanol es:

$$CH_3OH(l) \leftrightarrows CH_3OH(g)$$

La entalpía del proceso de vaporización de metanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CH_3OH(g) \cdot \frac{-201{,}2 \text{ kJ}}{\text{mol } CH_3OH(g)}\right) - \left(1 \text{ mol } CH_3OH(l) \cdot \frac{-236{,}6 \text{ kJ}}{\text{mol } CH_3OH(l)}\right) = 37{,}40 \text{ kJ}$$

- La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CH_3OH(g) \cdot \frac{238 \text{ J}}{\text{K mol } CH_3OH(g)}\right) - \left(1 \text{ mol } CH_3OH(l) \cdot \frac{127 \text{ J}}{\text{K mol } CH_3OH(l)}\right) = 111 \text{ J K}^{-1}$$

- La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G° = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{37{,}40 \text{ kJ}}{111 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 337 \text{ K} \rightarrow 64{,}0 \text{ °C}$$

5.71. Se dispone de una habitación de dimensiones 4,00 x 4,00 x 3,00 m que se calienta usando 1,00 kg de propano como combustible. Calcule:
a) La entalpía de combustión del propano.
b) La variación de la composición, en moles, del aire de la habitación una vez que se haya consumido todo el propano.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g)$ = –393,5; $H_2O(g)$ = –241,8; $C_3H_8(g)$ = –103,9. Composición volumétrica del aire: 78,0 % N_2 y 22,0 % O_2)
(Nota. Se supone que el sistema es cerrado, la presión es constante e igual a 1 atm y la temperatura es de 25 °C).

(Cádiz 2009)

a) La reacción de combustión del propano es:

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

La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_3H_8) =$$

$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{-103{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_3H_8}\right) = -2.044\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La cantidad de aire contenida inicialmente en la habitación es:

$$V = (4{,}00\ \text{m}) \cdot (4{,}00\ \text{m}) \cdot (3{,}00\ \text{m}) = 48{,}0\ \text{m}^3$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de aire es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot (48{,}0\ \text{m}^3\ \text{aire})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{L aire}}{1\ \text{m}^3\ \text{aire}} = 1{,}96 \cdot 10^3\ \text{mol aire}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa coinciden las composiciones volumétrica y molar. Las cantidades de N_2 y O_2 son respectivamente:

$$1{,}96 \cdot 10^3\ \text{mol aire} \cdot \frac{78{,}0\ \text{mol}\ N_2}{100\ \text{mol aire}} = 1{,}53 \cdot 10^3\ \text{mol}\ N_2$$

$$1{,}96 \cdot 10^3\ \text{mol aire} \cdot \frac{22{,}0\ \text{mol}\ O_2}{100\ \text{mol aire}} = 431\ \text{mol}\ O_2$$

La cantidad de O_2 consumido en la combustión de 1,00 kg de C_3H_8 es:

$$1{,}00\ \text{kg}\ C_3H_8 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_3H_8}{1\ \text{kg}\ C_3H_8} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_8}{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8} \cdot \frac{5\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 114\ \text{mol}\ O_2$$

Mientras que la cantidad de N_2 después de la combustión permanece constante, la cantidad de O_2 que queda en la habitación es:

$$431\ \text{mol}\ O_2\ \text{(inicial)} - 114\ \text{mol}\ O_2\ \text{(gastado)} = 317\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}$$

Las cantidades de CO_2 y H_2O formados en la combustión de 1,00 kg de C_3H_8 son, respectivamente:

$$1{,}00\ \text{kg}\ C_3H_8 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_3H_8}{1\ \text{kg}\ C_3H_8} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_8}{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8} \cdot \frac{3\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 68{,}2\ \text{mol}\ CO_2$$

$$1{,}00\ \text{kg}\ C_3H_8 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_3H_8}{1\ \text{kg}\ C_3H_8} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_8}{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8} \cdot \frac{4\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = 90{,}9\ \text{mol}\ H_2O$$

El número total de moles de gas en la habitación es:

$$n_t = 1{,}53 \cdot 10^3\ \text{mol}\ N_2 + 317\ \text{mol}\ O_2 + 68{,}2\ \text{mol}\ CO_2 + 90{,}9\ \text{mol}\ H_2O = 2{,}01 \cdot 10^3\ \text{mol aire}$$

La composición del aire en la habitación después de la combustión es:

$$\frac{1{,}53 \cdot 10^3\ \text{mol}\ N_2}{2{,}01 \cdot 10^3\ \text{mol aire}} \cdot 100 = 76{,}1\ \%\ N_2 \qquad \frac{317\ \text{mol}\ O_2}{2{,}01 \cdot 10^3\ \text{mol aire}} \cdot 100 = 15{,}8\ \%\ O_2$$

$$\frac{68{,}2\ \text{mol}\ CO_2}{2{,}01 \cdot 10^3\ \text{mol aire}} \cdot 100 = 3{,}39\ \%\ CO_2 \qquad \frac{90{,}9\ \text{mol}\ H_2O}{2{,}01 \cdot 10^3\ \text{mol aire}} \cdot 100 = 4{,}52\ \%\ H_2O$$

La variación que experimentan la composición del aire de la habitación es:

$N_2 \rightarrow 78{,}0\ \%$ (inicial) $- 76{,}1\ \%$ (final) $= 1{,}90\ \%$ $\qquad CO_2 \rightarrow 3{,}39\ \%$

$O_2 \rightarrow 22{,}0\ \%$ (inicial) $- 15{,}8\ \%$ (final) $= 6{,}20\ \%$ $\qquad H_2O \rightarrow 4{,}52\ \%$

5.72. La hidracina líquida, N_2H_4, se utiliza como propulsor de cohetes.
a) Escriba la ecuación química para la formación de la hidracina a partir de sus elementos utilizando las siguientes ecuaciones químicas de combustión:

$\frac{1}{2}\,N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$ $\Delta_1 H°$
$H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_2 H°$
$N_2H_4(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(g)$ $\Delta_3 H°$

Obtenga una ecuación en la cual la entalpía de formación de hidracina $\Delta_f H°$ se exprese en términos de $\Delta_1 H°$, $\Delta_2 H°$ y $\Delta_f H°$.

b) En un cohete, la hidracina líquida reacciona con peróxido de hidrógeno líquido para producir nitrógeno y vapor de agua. Escriba la ecuación química ajustada para esta reacción.

c) Calcule la entalpía de reacción $\Delta_r H°$ para la reacción escrita en el apartado (b).

d) Calcule $\Delta_r H°$ para la reacción del apartado (b) a partir de las energías de disociación de enlace.

Energía de disociación de enlace (kJ mol^{-1}):

N–N	N=N	N≡N	N–H	O–O	O=O	O–H
167	418	942	386	142	494	459

e) ¿Cuál de los valores calculados de $\Delta_r H°$ en los apartados c) y d) será más preciso? Justifique la respuesta.

f) Calcule la temperatura máxima de los gases de la combustión si toda la energía generada en la reacción se invierte en elevar la temperatura de estos gases.

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}) $N_2H_4(l) = 50{,}60$; $H_2O_2(l) = -187{,}8$; $H_2O(g) = -241{,}8$. Capacidades caloríficas, C_p (J mol^{-1} °C^{-1}): $N_2(g) = 29{,}10$; $H_2O(g) = 33{,}60$).

(La Rioja 2009)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de la hidracina es:

$$N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) \qquad (\Delta_f H)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de forma que proporcionen la ecuación deseada:

$$N_2(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) \qquad 2\cdot(\Delta_1 H)$$

$$2\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g) \qquad 2\cdot(\Delta_2 H)$$

$$2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(g) \rightarrow N_2H_4(l) + 3\,O_2(g) \qquad (-\Delta_3 H)$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) \qquad \Delta_f H = 2\,\Delta_1 H + 2\,\Delta_2 H - \Delta_3 H$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre N_2H_4 y H_2O_2 es:

$$N_2H_4(l) + 2\,H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

c) La variación de entalpía asociada al proceso anterior puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\,\Delta_f H°(H_2O)] - [2\,\Delta_f H°(H_2O_2) + \Delta_f H°(N_2H_4)] =$$

$$= \left(4\text{ mol }H_2O \cdot \frac{-241{,}8\text{ kJ}}{\text{mol }H_2O}\right) - \left(2\text{ mol }H_2O_2 \cdot \frac{-187{,}8\text{ kJ}}{\text{mol }H_2O_2}\right) - \left(1\text{ mol }N_2H_4 \cdot \frac{50{,}60\text{ kJ}}{\text{mol }N_2H_4}\right) = -642{,}2\text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $N_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\,\nu_r\,E_{\text{enlace}}\text{ (rotos en reactivos)} - \Sigma\,\nu_p\,E_{\text{enlace}}\text{ (formados en productos)}$$

En la reacción propuesta se rompen 4 mol de enlaces N–H, 1 mol de enlaces N–N, 4 mol de enlaces O–H y 2 mol de enlaces O–O, y se forman 8 mol de enlaces O–H y 1 mol de enlaces N≡N.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H° = [4\,E_{N-H} + E_{N-N} + 4\,E_{O-H} + 2\,E_{O-O}] - [8\,E_{O-H} + E_{N\equiv N}] =$$

$$= \left(4 \text{ mol N–H} \cdot \frac{386 \text{ kJ}}{\text{mol N–H}}\right) + \left(1 \text{ mol N–N} \cdot \frac{167 \text{ kJ}}{\text{mol N–N}}\right) + \left(2 \text{ mol O–O} \cdot \frac{142 \text{ kJ}}{\text{mol O–O}}\right) -$$

$$- \left(4 \text{ mol O–H} \cdot \frac{459 \text{ kJ}}{\text{mol O–H}}\right) - \left(1 \text{ mol N≡N} \cdot \frac{942 \text{ kJ}}{\text{mol N≡N}}\right) = -783 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e) El valor de la entalpía calculado en el apartado c) es más preciso que el obtenido en el d), ya que este último se obtiene a partir de las energías de enlace que son valores promedio calculados en diferentes sustancias.

f) Si toda la energía desprendida en la reacción entre N_2H_4 y H_2O_2 se emplea en elevar la temperatura de los gases. Considerando C_p constante con la temperatura:

$$\Delta H° = \Sigma\ (nC_p\Delta T)$$

$$\left(-642{,}2 \text{ kJ} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right) = \left[\left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{33{,}60 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol N}_2 \cdot \frac{29{,}10 \text{ J}}{\text{K mol N}_2}\right)\right] \Delta T$$

Se obtiene, $\Delta T = 3.928$ K, por tanto, la temperatura final que alcanzan los gases del cilindro es:

$$T_f = T_0 + \Delta T = (25 + 273{,}15) \text{ K} + 3.928 \text{ K} = 4.226 \text{ K}$$

5.73. A 25 °C y 1 bar (aprox. 1 atm), la entalpía de combustión del etano, C_2H_6(g), es –1.558,3 kJ mol^{-1} y las entalpías de formación (kJ mol^{-1}) del C_2H_4(g), H_2O(l) y CO_2(g) son, respectivamente, 52,20; –285,5 y –393,1. A partir de estos datos, calcule:
a) La entalpía de formación del etano a 25 °C.
b) El calor de hidrogenación del eteno para dar etano a 25 °C.
c) La variación de energía interna para la reacción anterior a 25 °C.

(Córdoba 2009)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_2H_6)$$

$$\left(1 \text{ mol } C_2H_6 \cdot \frac{-1.558{,}3 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_6}\right) = \left(3 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(2 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}1 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_6)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_6) = -84{,}40$ kJ mol^{-1}.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La ecuación química correspondiente a la hidrogenación del eteno es:

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

De acuerdo con el concepto de entalpía de la reacción:

$$\Delta H° = \left(1 \text{ mol } C_2H_6 \cdot \frac{-84{,}40 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_6}\right) - \left(1 \text{ mol } C_2H_4 \cdot \frac{52{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_4}\right) = -136{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del H_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

siendo, Δn = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = 1 – 2 = –1

$$\Delta U° = (136{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-1) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}] = -134{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.74. En la combustión, a volumen constante y 25 °C, de 1,000 g de ácido tartárico sólido, $C_4H_6O_6$:

$$C_4H_6O_6(s) + \frac{5}{2}\, O_2(g) \rightarrow 4\, CO_2(g) + 3\, H_2O(l)$$

se desprenden 7.691,2 J. Las entalpías de formación del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$ son, respectivamente, –393,5 y –285,8 kJ mol^{-1}. Calcule las entalpías de combustión y de formación del ácido tartárico.

(Córdoba 2010) (Córdoba 2016) (Córdoba 2017)

El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta U° = \frac{-7.691{,}2 \text{ J}}{1{,}000 \text{ g } C_4H_6O_6} \cdot \frac{150{,}0 \text{ g } C_4H_6O_6}{1 \text{ mol } C_4H_6O_6} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -1.154 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

siendo, Δn = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = 4 – 2,5 = 1,5

$$\Delta H° = (-1.154 \text{ kJ mol}^{-1}) + [1{,}5 \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}] = -1.151 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [3\, \Delta_f H°(H_2O) + 4\, \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_4H_6O_6)$$

$$\left(1 \text{ mol } C_4H_6O_6 \cdot \frac{-1.151 \text{ kJ}}{\text{mol } C_4H_6O_6}\right) = \left(3 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(4 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_4H_6O_6)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_4H_6O_6) = -1.280 \text{ kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.75. La oxidación de la glucosa tiene lugar en el cuerpo humano según la siguiente ecuación:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\, O_2(aq) \rightarrow 6\, CO_2(aq) + 6\, H_2O(l)$$

Suponiendo que las entalpías no se modifican cuando se pasa de 25 °C a la temperatura del cuerpo humano (36 °C), calcule la cantidad de energía liberada cuando se oxidan 20,0 g de glucosa.

Datos:

i) $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq)$	ΔH = 25,08 kJ mol^{-1}
ii) $O_2(g) \rightarrow O_2(aq)$	ΔH = –41,80 kJ mol^{-1}
iii) $CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$	ΔH = 62,70 kJ mol^{-1}
iv) $\Delta_f H$ glucosa(s)	ΔH = –1.358,7 kJ mol^{-1}
v) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	ΔH = –393,13 kJ mol^{-1}
vi) $H_2(g) + ½\, O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	ΔH = –285,6 kJ mol^{-1}

(Baleares 2010)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de forma que permitan calcular la entalpía de la reacción problema:

$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq)$	$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (-25{,}08 \text{ kJ mol}^{-1})$
$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 6\, C(s) + 6\, H_2(g) + 3\, O_2(g)$	$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (1.358{,}7 \text{ kJ mol}^{-1})$
$6\, C(s) + 6\, O_2(g) \rightarrow 6\, CO_2(g)$	$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (-393{,}13 \text{ kJ mol}^{-1})$
$6\, CO_2(g) \rightarrow 6\, CO_2(aq)$	$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (62{,}70 \text{ kJ mol}^{-1})$

$$6\ H_2(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = 6\ \text{mol} \cdot (-285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$6\ O_2(aq) \rightarrow 6\ O_2(g) \qquad \Delta H = 6\ \text{mol} \cdot (41{,}80\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\ O_2(aq) \rightarrow 6\ CO_2(aq) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -2.112\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La energía liberada en la oxidación de 20,0 g de glucosa es:

$$20{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{-2.112\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = -235\ \text{kJ}$$

5.76. Se desean calentar 50,00 mL de agua de 18 °C a 23 °C. Para ello solo se dispone de un mechero que funciona con etanol. En la farmacia se puede conseguir etanol al 96 % en volumen.
¿Qué volumen de etanol de 96 % es necesario quemar para conseguir nuestro objetivo?
Datos en las condiciones propuestas:

- **Cada mol de agua necesita 75,50 J para elevar su temperatura 1 K.**
- **El calor desprendido en la combustión de 1 mol de etanol puro en estado líquido es 1.368 kJ.**
- **Solo el 1,00 % del calor de combustión se invierte en aumentar la temperatura del agua.**
- **El resto se pierde calentando el entorno y transformando el agua presente en el etanol de 96 % en vapor de agua.**
- **La densidad de la disolución de etanol es 0,802 g mL^{-1} y la del agua 1,000 g mL^{-1}.**

(Murcia 2010)

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{H_2O} = m\ C\ \Delta T = 50{,}00\ \text{mL}\ H_2O \cdot \frac{1{,}000\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mL}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot 75{,}50 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot (23 - 18)\ \text{K} = 1.049\ \text{J}$$

$$Q_r = x\ \text{g}\ C_2H_5OH \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{-1.368\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} \cdot \frac{1{,}00\ \text{J (útil)}}{100\ \text{J (total)}} = -297\ x\ \text{J}$$

Sustituyendo en el balance se obtiene:

$$1.049\ \text{J} - 297\ x\ \text{J} = 0 \qquad \rightarrow \qquad x = 3{,}53\ \text{g}\ C_2H_5OH$$

La densidad (0,802 g mL^{-1}) y riqueza en agua (4,0 % v/v) de la disolución de etanol permiten calcular el volumen de disolución del 96 % que se corresponde con la masa de C_2H_5OH obtenida. Con ambos datos se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0{,}802\ \frac{\text{g}}{\text{mL}} = \frac{3{,}53\ \text{g}\ C_2H_5OH + m\ \text{g}\ H_2O}{V\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96\ \%}$$

$$4{,}0\ \% = \frac{\dfrac{m\ \text{g}\ H_2O}{1{,}000\ \text{g mL}^{-1}}}{V\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96\ \%} \cdot 100$$

Resolviendo dicho sistema se obtiene que:

$$V = 4{,}6\ \text{mL}\ C_2H_5OH\ 96\ \% \qquad m = 0{,}18\ \text{g}\ H_2O$$

5.77. El carbonato de magnesio es un sólido blanco que existe en la naturaleza como mineral. El de alta pureza se utiliza como antiácido y como aditivo para la sal de mesa, para que escurra mejor. Además, el carbonato de magnesio, más conocido comúnmente como "tiza", es utilizado para secar las manos en la escalada, gimnasia y halterofilia.

a) Al disolver 0,2030 g de magnesio en 100,0 g de ácido clorhídrico diluido en un vaso de poliestireno la temperatura del ácido ascendió 10,20 °C. Calcule el calor liberado en el experimento y, a partir de este dato, la variación de entalpía estándar de la reacción en kJ kg^{-1} de magnesio.
(Dato. Calor específico de la disolución resultante después de la reacción ≈ 4,200 kJ kg^{-1} °C^{-1}).
b) En un experimento semejante se hizo reaccionar carbonato de magnesio sólido con exceso de ácido clorhídrico y se encontró que la variación de entalpía de la reacción era de –90,40 kJ por cada mol de carbonato de magnesio.
Utilizando alguno de los datos anteriormente obtenidos y las entalpías de formación del $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ son, respectivamente,–285,8 y –393,5 kJ mol^{-1}, calcule la entalpía de formación del $MgCO_3(s)$.

(Asturias 2010)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Mg y HCl es:

$$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{sistema} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{sistema} = Q_{dis} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{dis} = \text{calor absorbido por la disolución} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$(m_{dis}\ C_{dis}\ \Delta T) + Q_r = 0$$

$$Q_r = -(100{,}0 + 0{,}2030)\ g \cdot \frac{1\ kg}{10^3\ g} \cdot (4{,}200\ kJ\ kg^{-1}\ °C^{-1}) \cdot (10{,}20\ °C) = -4{,}293\ kJ$$

Relacionando el calor desprendido con la masa de Mg que reacciona se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\Delta H° = \frac{-4{,}293\ kJ}{0{,}2030\ g\ Mg} \cdot \frac{10^3\ g\ Mg}{1\ kg\ Mg} = -2{,}115 \cdot 10^4\ kJ\ kg^{-1}$$

Para el siguiente apartado se necesita el valor anterior expresado en kJ mol^{-1}:

$$\Delta H° = \frac{-2{,}115 \cdot 10^4\ kJ}{kg\ Mg} \cdot \frac{1\ kg\ Mg}{10^3\ g\ Mg} \cdot \frac{24{,}30\ g\ Mg}{1\ mol\ Mg} = -513{,}9\ kJ\ mol^{-1}$$

b) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción de formación de $MgCO_3(s)$ es:

$$C(s) + \frac{3}{2}\ O_2(g) + Mg(s) \rightarrow MgCO_3(s)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), los datos termoquímicos dados se pueden escribir de forma que permitan calcular la entalpía de la reacción problema:

$$MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \qquad \Delta H = 1\ mol \cdot (90{,}40\ kJ\ mol^{-1})$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = 1\ mol \cdot (-393{,}5\ kJ\ mol^{-1})$$

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 1\ mol \cdot (-285{,}8\ kJ\ mol^{-1})$$

$$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) \qquad \Delta H = 1\ mol \cdot (-513{,}9\ kJ\ mol^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$C(s) + \frac{3}{2}\ O_2(g) + Mg(s) \rightarrow MgCO_3(s) \qquad \Delta_f H° = -1.103\ kJ\ mol^{-1}$$

5.78. Calcule los calores de formación del Na_2O y del NaOH en estado sólido sabiendo que:

$Na(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + ½\ H_2(g)$ $\Delta H = -183.125{,}8$ J
$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq)$ $\Delta H = -235.835{,}6$ J
$NaOH(s) \rightarrow NaOH(aq)$ $\Delta H = -42.636{,}0$ J

$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = -285.577{,}6$ J

(Valencia 2010)

▪ La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de $Na_2O(s)$ a 25 °C y 1 atm es:

$$2\ Na(s) + ½\ O_2(g) \rightarrow Na_2O(s)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden escribir de forma que sumadas proporcionen la ecuación deseada:

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g) \qquad \Delta H = 2\ \text{mol} \cdot (-183.125{,}8\ \text{J mol}^{-1})$$

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (-285.577{,}6\ \text{J mol}^{-1})$$

$$2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2O(s) + H_2O(l) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (235.835{,}6\ \text{J mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$2\ Na(s) + ½\ O_2(g) \rightarrow Na_2O(s) \qquad \Delta_f H° = -415.993{,}6\ \text{J mol}^{-1}$$

▪ La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de NaOH(s) a 25 °C y 1 atm es:

$$Na(s) + ½\ O_2(g) + ½\ H_2(g) \rightarrow NaOH(s)$$

Procediendo de la misma manera que con la sustancia anterior:

$$Na(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + ½\ H_2(g) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (-183.125{,}8\ \text{J mol}^{-1})$$

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (-285.577{,}6\ \text{J mol}^{-1})$$

$$NaOH(aq) \rightarrow NaOH(s) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (42.636\ \text{J mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$Na(s) + ½\ O_2(g) + ½\ H_2(g) \rightarrow NaOH(s) \qquad \Delta_f H° = -426.067\ \text{J mol}^{-1}$$

5.79. El cuerpo humano toma la energía que necesita, entre otras formas, a partir de azúcares (proceso de combustión). Calcule la cantidad máxima de energía que aportaría al organismo de una persona la ingesta de una barra de chocolatina de 180 g, que contiene un 60,0 % de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, como único nutriente. (Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $C_{12}H_{22}O_{11}$ = –2.221,9; CO_2 = –393,5; H_2O = –285,8).

(Canarias 2010)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [11\ \Delta_f H°(H_2O) + 12\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_{12}H_{22}O_{11}) =$$

$$= \left(11\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(12\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \frac{-2.221{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -5.644\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando la cantidad de $C_{12}H_{22}O_{11}$ contenida en la chocolatina con la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de energía en forma calor que suministra esta sustancia:

$$180\ \text{g chocolatina} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{100\ \text{g chocolatina}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot \frac{-5.644\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}} = -1{,}78 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

5.80. Considerando que la gasolina está formada únicamente por octano, C_8H_{18}, y sabiendo que las entalpías de formación son $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): H_2O = –242; CO_2 = –394 y C_8H_{18} = –250, calcule:
a) La energía liberada en la combustión de 8,00 L de gasolina de densidad 800 kg m^{-3}.
b) El volumen de aire necesario (en condiciones normales) en la anterior combustión. Se sabe que el aire tiene 21,0 % en volumen de oxígeno.
c) El volumen de CO_2 desprendido en dicha combustión medido a 30 °C y 1 atm.

(Murcia 2011)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del octano es:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}\,O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(g)$$

La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 9\,\Delta_f H°(H_2O) + 8\,\Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_8H_{18})$$

$$= \left(9\text{ mol }H_2O \cdot \frac{-242\text{ kJ}}{\text{mol }H_2O}\right) + \left(8\text{ mol }CO_2 \cdot \frac{-394\text{ kJ}}{\text{mol }CO_2}\right) - \left(1\text{ mol }C_8H_{18} \cdot \frac{-250\text{ kJ}}{\text{mol }C_8H_{18}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_8H_{18}) = -5{,}08\cdot10^3$ kJ mol^{-1}.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La cantidad de octano que se quema es:

$$8{,}00\text{ L }C_8H_{18} \cdot \frac{1\text{ m}^3\text{ }C_8H_{18}}{10^3\text{ L }C_8H_{18}} \cdot \frac{800\text{ kg }C_8H_{18}}{1\text{ m}^3\text{ }C_8H_{18}} \cdot \frac{10^3\text{ g }C_8H_{18}}{1\text{ kg }C_8H_{18}} \cdot \frac{1\text{ mol }C_8H_{18}}{114{,}0\text{ g }C_8H_{18}} = 56{,}1\text{ mol }C_8H_{18}$$

El calor desprendido en la combustión de esta cantidad de sustancia es:

$$56{,}1\text{ mol }C_8H_{18} \cdot \frac{-5{,}08\cdot10^3\text{ kJ}}{\text{mol }C_8H_{18}} = -2{,}85\cdot10^5\text{ kJ}$$

b) Relacionando C_8H_{18} con O_2:

$$56{,}1\text{ mol }C_8H_{18} \cdot \frac{25\text{ mol }O_2}{2\text{ mol }C_8H_{18}} = 701\text{ mol }O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire que necesita es:

$$V = \frac{(701\text{ mol }O_2)\cdot(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot 273{,}15\text{ K}}{1\text{ atm}} \cdot \frac{100\text{ L aire}}{21\text{ L }O_2} = 7{,}48\cdot10^4\text{ L aire}$$

c) Relacionando C_8H_{18} con CO_2:

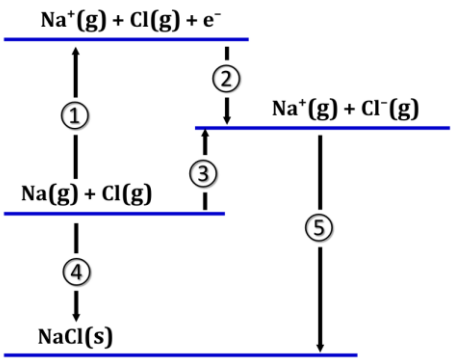
$$56{,}1\text{ mol }C_8H_{18} \cdot \frac{8\text{ mol }CO_2}{1\text{ mol }C_8H_{18}} = 445\text{ mol }CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(445\text{ mol }CO_2)\cdot(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(30 + 273{,}15)\text{ K}}{1\text{ atm}} = 1{,}11\cdot10^4\text{ L }CO_2$$

5.81. Sabiendo que la energía de la primera ionización del sodio es 496 kJ mol^{-1}, la afinidad electrónica del cloro es –348 kJ mol^{-1} y la energía reticular del cloruro de sodio es –790 kJ mol^{-1}. Identifique y calcule los valores de las energías de las etapas 1 a 5.

(Baleares 2011)



- La etapa 1 corresponde a la ionización del Na:

$$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$$

$$E_1 = E_i = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 2 corresponde a la afinidad electrónica del Cl:

$$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$$

$$E_2 = E_{ae} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 3 corresponde a la formación de los iones:

$$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$$

$$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$$

$$E_3 = E_1 + E_2 = E_i + E_{ae} = (496 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-348 \text{ kJ mol}^{-1}) = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 4 no tiene un nombre específico:

$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow NaCl(s)$$

$$E_4 = E_3 + E_5 = (148 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-709 \text{ kJ mol}^{-1}) = -642 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 5 corresponde a la energía reticular del NaCl:

$$Cl^-(g) + Na^+(g) \rightarrow NaCl(s)$$

$$E_5 = U_{NaCl} = -709 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.82. La urea, H_2NCONH_2, es una sustancia soluble en agua, que sintetizan muchos seres vivos para eliminar el exceso de nitrógeno.
a) Ajuste la reacción de formación de la urea, $H_2NCONH_2(s)$, a partir de amoniaco, $NH_3(g)$, y dióxido de carbono, $CO_2(g)$, sabiendo que en la misma se produce $H_2O(l)$. ¿Cuál es la entalpía de esta reacción?
b) Calcule la entalpía de disolución de la urea en agua.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $H_2NCONH_2(s)$ = –333,19; $H_2NCONH_2(aq)$ = –319,20; $NH_3(g)$ = –46,11; $CO_2(g)$ = –393,51; $H_2O(l)$ = –285,83).

(Cantabria 2011)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de formación de la urea, $CON_2H_4(s)$, a partir de amoniaco y dióxido de carbono es:

$$2\ NH_3(g) + CO_2(g) \rightarrow CON_2H_4(s) + H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CON_2H_4)] - [\Delta_f H°(CO_2) + 2\ \Delta_f H°(NH_3)] =$$

$$= \left(1 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}83 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } CON_2H_4 \cdot \frac{-333{,}19 \text{ kJ}}{CON_2H_4}\right) -$$

$$-\left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}51 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(2 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{-46{,}11 \text{ kJ}}{\text{mol } NH_3}\right) = -133{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente al proceso de disolución de la urea:

$$CON_2H_4(s) \rightarrow CON_2H_4(aq)$$

La entalpía de disolución de la urea es:

$$\Delta_{dis}H° = \left(1\ \text{mol}\ CON_2H_4(aq) \cdot \frac{-319{,}20\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CON_2H_4(aq)}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CON_2H_4(s) \cdot \frac{-333{,}19\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CON_2H_4(s)}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_{dis}H° = 13{,}99\ \text{kJ mol}^{-1}$.

5.83. Haciendo uso de los calores de formación del agua líquida, $\Delta_f H°$ $H_2O(l) = -285{,}9$ kJ mol^{-1} y del vapor de agua, $\Delta_f H°$ $H_2O(g) = -241{,}8$ kJ mol^{-1}. Calcule:
a) La entalpía molar de condensación del agua.
b) El calor intercambiado cuando una molécula de agua vapor pasa al estado líquido.

(Canarias 2011)

a) La ecuación química correspondiente a la condensación del agua es:

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al cambio de estado puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(H_2O(l)) - \Delta_f H°(H_2O(g)) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O(l) \cdot \frac{-285{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O(l)}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2O(g) \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O(g)}\right) = -44{,}10\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) El calor intercambiado en la condensación de una sola molécula es:

$$\frac{-44{,}10\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}\ H_2O} = -7{,}323 \cdot 10^{-23}\ \text{kJ molécula}^{-1}$$

5.84. Las entropías estándar del $H_2O(g)$ y $H_2O(l)$ son, respectivamente, 188,64 y 69,87 J mol^{-1} K^{-1}. Indique cómo variará la espontaneidad de un sistema agua líquida–agua vapor a las temperaturas de 0 °C, 27 °C, 100 °C y 127 °C. Suponga que los valores de la entalpía no cambian al variar la temperatura.

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H = 44{,}0$ kJ

(Canarias 2012)

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O(g) \cdot \frac{188{,}66\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O(g)}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2O(l) \cdot \frac{69{,}87\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O(l)}\right) = 118{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

- Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de $\Delta G°$ a 0 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (118{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 11{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 0 °C ya que el valor de $\Delta G° > 0$.

▪ El valor de $\Delta G°$ para el cambio de estado a 27 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(27 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (118{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 8{,}34\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 27 °C ya que el valor de $\Delta G° > 0$.

▪ El valor de $\Delta G°$ para el cambio de estado a 100 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(100 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (118{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -0{,}330\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 100 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

▪ El valor de $\Delta G°$ para el cambio de estado a 127 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(127 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (118{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -3{,}54\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 127 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

5.85. a) Calcule la cantidad de calor intercambiado a presión y volumen constante en la combustión completa de 25,0 g de pentano líquido puro a 25°C, sabiendo que el agua formada queda en estado gaseoso. (Datos $\Delta_f H°$ (kcal mol^{-1}): C_5H_{12} = –41,39; H_2O = –57,80; CO_2 = –94,05. R = 1,987 cal mol^{-1} K^{-1})
b) Si el 50,0 % de ese calor se invierte en calentar agua a 27 °C, ¿qué cantidad de agua pasará a vapor a 100 °C?
(Datos. H_2O: Calor específico, C_e = 1,00 cal g^{-1} °C^{-1}; calor latente de vaporización, L = 540 cal g^{-1}).

(Canarias 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del pentano es:

$$C_5H_{12}(l) + 8\ O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

▪ El calor medido a presión constante es la variación de entalpía. Su valor asociado al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [6\ \Delta_f H°(H_2O) + 5\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_5H_{12}) =$$

$$= \left(6\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-57{,}80\ \text{kcal}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(5\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-94{,}05\ \text{kcal}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_5H_{12} \cdot \frac{-41{,}39\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_5H_{12}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -775{,}7\ \text{kcal mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de C_5H_{12} que se quema:

$$25{,}0\ \text{g}\ C_5H_{12} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_5H_{12}}{72{,}0\ \text{g}\ C_5H_{12}} \cdot \frac{-775{,}7\ \text{kcal}}{1\ \text{mol}\ C_5H_{12}} = -269\ \text{kcal}$$

▪ El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna. Su valor asociado al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

siendo, Δn = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (5 + 6) – 8 = 3

$$\Delta U° = (-775{,}7\ \text{kcal mol}^{-1}) - [3 \cdot (1{,}987 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -777{,}5\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Relacionando la energía interna de combustión con la cantidad de C_5H_{12} que se quema:

$$25{,}0\ \text{g}\ C_5H_{12} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_5H_{12}}{72{,}0\ \text{g}\ C_5H_{12}}\ \frac{-777{,}5\ \text{kcal}}{1\ \text{mol}\ C_5H_{12}} = -270\ \text{kcal}$$

b) Considerando que el proceso de calentamiento se realiza a presión constante y que tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_{\text{vap}} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido en el calentamiento del agua} \\ Q_{\text{vap}} = \text{calor absorbido en la vaporización del agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{H_2O} = m\ C_e\ \Delta T = m \cdot (1{,}00\ \text{cal g}^{-1}\ °\text{C}^{-1}) \cdot (100 - 27)\ \text{K} = 73{,}0\ m\ \text{cal}$$

$$Q_{\text{vap}} = m\ L_{eb} = m \cdot (540\ \text{cal g}^{-1}) = 540\ m\ \text{cal}$$

$$Q_c = -269\ \text{kcal} \cdot \frac{10^3\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}} \cdot \frac{50{,}0\ \text{cal (útil)}}{100\ \text{cal (total)}} = -1{,}35 \cdot 10^5\ \text{cal}$$

La masa de agua vaporizada es:

$$(73\ m\ \text{cal}) + (540\ m\ \text{cal}) + (-1{,}35 \cdot 10^5\ \text{cal}) = 0$$

Se obtiene, $m = 220\ \text{g}\ H_2O$.

5.86. La entalpía de combustión de un hidrocarburo gaseoso C_nH_{2n+2} es de –2.220 kJ mol^{-1}. Calcule:
a) Fórmula molecular del hidrocarburo.
b) Energía desprendida en la combustión de 50 L de este gas, medido a 25 °C y 1 atm.
c) Masa de agua que se obtendrá en la combustión anterior.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g) = -393$; $H_2O(l) = -286$; $C_2H_{2n+2}(g) = -106$).

(Murcia 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del hidrocarburo, C_nH_{2n+2}, es:

$$C_nH_{2n+2}(g) + \frac{(3n+1)}{2}\ O_2(g) \rightarrow n\ CO_2(g) + (n+1)\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo para la combustión de un mol de C_nH_{2n+2}:

$$\Delta H° = [(n+1)\ \Delta_f H°(H_2O) + n\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H° C_nH_{2n+2}$$

$$-2.220\ \text{kJ} = \left((n+1)\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(n\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_nH_{2n+2} \cdot \frac{-106\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_nH_{2n+2}}\right)$$

Se obtiene, $n = 3$, por tanto, la fórmula del hidrocarburo es C_3H_8.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) Considerando comportamiento ideal, los moles de gas que se queman son:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 50{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}05\ \text{mol}$$

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de hidrocarburo que se quema:

$$2{,}05\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{-2.220\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = -4{,}55 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

c) Relacionando hidrocarburo con H_2O:

$$2{,}05\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{4\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 148\ \text{g}\ H_2O$$

5.87. A 298 K, la entalpía de combustión de la acetona líquida es de –31,00 kJ g^{-1}. La entalpía de vaporización de la acetona líquida es de 40,00 kJ mol^{-1}. Las entalpías de formación del agua líquida y del CO_2(g) son, respectivamente, –68,30 y –94,05 kcal mol^{-1}. Calcule las entalpías de formación de la acetona líquida y la acetona gas y la variación de la energía interna correspondiente a las reacciones:

$CH_3COCH_3(l) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$

$CH_3COCH_3(g) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$

(Valencia 2012)

Cambiando unidades:

$$\frac{-31{,}00\ \text{kJ}}{\text{g}\ CH_3COCH_3} \cdot \frac{58{,}00\ \text{g}\ CH_3COCH_3}{1\ \text{mol}} = -1.798\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{-68{,}30\ \text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4{,}184\ \text{kJ}}{1\ \text{kcal}} = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{-94{,}05\ \text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4{,}184\ \text{kJ}}{1\ \text{kcal}} = -393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ De la combustión de un mol de CH_3COCH_3(l) se obtiene su entalpía de formación:

$$CH_3COCH_3(l) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [3\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(CH_3COCH_3)$$

$$-1.798\ \text{kJ} = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(CH_3COCH_3)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(CH_3COCH_3(l)) = -239{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del O_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = 3 – 4 = –1

$$\Delta U° = (-1.798\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-1) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -1.796\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ De la vaporización de un mol de CH_3COCH_3(l) se obtiene la entalpía de formación de CH_3COCH_3(g):

$$CH_3COCH_3(l) \rightarrow CH_3COCH_3(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso es:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CH_3COCH_3(g)) - \Delta_f H°(CH_3COCH_3(l))$$

Sustituyendo:

$$40{,}00\ \text{kJ} = (1\ \text{mol}\ CH_3COCH_3(g) \cdot \Delta_f H°) - \left(1\ \text{mol}\ CH_3COCH_3(l) \cdot \frac{-239{,}9\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ CH_3COCH_3(l)}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(CH_3COCH_3(g)) = -199{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

▪ Para la combustión de $CH_3COCH_3(g)$:

$$CH_3COCH_3(g) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [3\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(CH_3COCH_3)$$

$$= \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_3COCH_3 \cdot \frac{-199{,}9\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ CH_3COCH_3}\right)$$

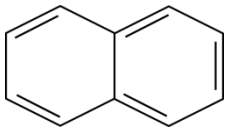
Se obtiene, $\Delta H° = -1.838\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La variación de energía interna en este caso es:

$$\Delta U° = (-1.838\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-2) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -1.833\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.88. La naftalina (nombre comercial del naftaleno) es un compuesto aromático sólido de color blanco que se volatiliza fácilmente y se produce naturalmente cuando se queman combustibles.
(Su fórmula semidesarrollada está recogida en la figura de la derecha).



Su uso doméstico es en forma de bolas y escamas para combatir la polilla. En la práctica industrial, de la destilación de alquitrán de hulla se obtiene un aceite que contiene aproximadamente un 50,0 % de naftaleno.
La combustión completa de este compuesto a 25 °C produce 5.154 kJ mol^{-1}.
a) Calcule la entalpía estándar de formación del naftaleno.
b) Sabiendo que el aceite obtenido en la destilación supone solo un 22,0 % de la masa inicial del alquitrán de hulla del que se dispone. Calcule el calor desprendido en la combustión de la naftalina presente en una tonelada de este alquitrán de hulla.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g)$ = –393,5; $H_2O(l)$ = –285,8).

(Asturias 2012)

a) La fórmula molecular del naftaleno que se obtiene de la figura es $C_{10}H_8$ y la ecuación química ajustada correspondiente a su combustión es:

$$C_{10}H_8(l) + 12\ O_2(g) \rightarrow 10\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(H_2O) + 10\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_{10}H_8)$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_{10}H_8 \cdot \frac{-5.154\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_{10}H_8}\right) = \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(10\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_{10}H_8)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_{10}H_8) = 75{,}80\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La masa de naftaleno contenida en la muestra de alquitrán de hulla es:

$$1{,}00\ \text{t alquitrán} \cdot \frac{10^6\ \text{g alquitrán}}{1\ \text{t alquitrán}} \cdot \frac{22{,}0\ \text{g aceite}}{100\ \text{g alquitrán}} \cdot \frac{50{,}0\ \text{g}\ C_{10}H_8}{100\ \text{g aceite}} = 1{,}10 \cdot 10^5\ \text{g}\ C_{10}H_8$$

El calor desprendido en la combustión de esta cantidad de sustancia es:

$$1{,}10 \cdot 10^5\ \text{g}\ C_{10}H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{10}H_8}{128{,}0\ \text{g}\ C_{10}H_8} \cdot \frac{-5.154\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_{10}H_8} = -4{,}43 \cdot 10^6\ \text{kJ}$$

5.89. La clorofila es el pigmento verde de las plantas, imprescindible para la fotosíntesis. Los pigmentos fotosintéticos absorben la energía solar que se emplea en la síntesis de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, a partir de dióxido de carbono y agua, liberándose oxígeno como producto de reacción. Se sabe que la clorofila contiene un 2,724 % de magnesio y su fórmula molecular es $C_{11\,x}H_{72}N_4O_xMg$, donde $0 < x < 12$.
La ecuación química, sin ajustar, correspondiente a la síntesis de la glucosa es:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g)$$

a) Determine la fórmula molecular de la clorofila.
b) Calcule la energía necesaria para la producción de 1,00 g de glucosa teniendo en cuenta que el rendimiento energético del proceso es de un 70,0 %.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g) = -393{,}5$; $H_2O(l) = -285{,}8$; $C_6H_{12}O_6(s) = -1.274{,}4$).

(Granada 2012)

a) Relacionando la cantidad de magnesio con la de clorofila se obtiene el valor de x:

$$\frac{1 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol } C_{11x}H_{72}N_4O_xMg} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{11x}H_{72}N_4O_xMg}{(148\,x + 152{,}3) \text{ g } C_{11x}H_{72}N_4O_xMg} \cdot \frac{24{,}3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} \cdot 100 = 2{,}724 \text{ g Mg}$$

Se obtiene, $x = 5$, por tanto, la fórmula molecular de la clorofila es, $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$.

b) La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esta reacción:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g)$$

se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)] - [6\,\Delta_f H°(H_2O) + 6\,\Delta_f H°(CO_2)] =$$

$$= \left(1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-1.274{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6}\right) - \left(6 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) - \left(6 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 2.801 \text{ kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La energía necesaria para obtener 1 g de $C_6H_{12}O_6$ si el rendimiento del proceso es del 70,0 % es:

$$x \text{ kJ (teórico)} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2.801 \text{ kJ}} \cdot \frac{70{,}0 \text{ kJ (real)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} \cdot \frac{180{,}0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 1{,}00 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \quad \rightarrow \quad x = 22{,}2 \text{ kJ}$$

5.90. En el proceso de fermentación anaerobia (en ausencia de oxígeno) de la fruta y otras sustancias, la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, se convierte en etanol (l); además de desprender dióxido de carbono, siendo la entalpía de dicha reacción –69,4 kJ mol^{-1}.
a) ¿El proceso de fermentación es espontáneo a cualquier temperatura? Justifique la respuesta.
b) Calcule la entalpía para la obtención de 5,0 g de etanol.
c) ¿Qué cantidad de calor está implicada en la fermentación de 18 g de glucosa?

(Baleares 2012)

La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\,C_2H_6O(l) + 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H = -69{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)

▪ $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

b) Relacionando la cantidad de etanol con la entalpía:

$$5{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6O}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O} \cdot \frac{-69{,}4\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}\ C_2H_6O} = -3{,}8\ \text{kJ}$$

c) Relacionando la cantidad de glucosa con la entalpía:

$$18\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{-69{,}4\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = -6{,}9\ \text{kJ}$$

5.91. Una de las etapas en la obtención de silicio de alta pureza, para su utilización en semiconductores, se basa en la reacción representada en la siguiente ecuación termoquímica:

$$SiO_2(s) + 2\ C(s) \rightarrow Si(s) + 2\ CO(g) \qquad \Delta H = +689{,}9\ \text{kJ}$$

Determine:

a) Cuánto silicio podrá obtenerse a partir de 12 g de SiO_2 y 12 g de C si el rendimiento de la reacción es del 68 %.

b) La entalpía de formación del SiO_2.

c) La variación de entropía de la reacción de producción de silicio puro.

d) ¿Cuál será la mínima temperatura, en °C, a la que la reacción es espontánea?

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): CO(g) = –110,5.

$S°$ (J mol^{-1} K^{-1}): C(s) = 5,700; CO(g) = 197,6; Si(s) = 18,80; SiO_2(s) = 41,80).

(Galicia 2012)

a) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{r} 12\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 1{,}0\ \text{mol C} \\[2ex] 12\ \text{g}\ SiO_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ SiO_2}{60{,}0\ \text{g}\ SiO_2} = 0{,}20\ \text{mol}\ SiO_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{1{,}0\ \text{mol C}}{0{,}20\ \text{mol}\ SiO_2} = 5{,}0$$

la relación molar obtenida es mayor que 2, lo quiere decir que queda C sin reaccionar y que el SiO_2 es el reactivo limitante que determina la cantidad de Si que se obtiene.

Relacionando SiO_2 con Si y teniendo en cuenta el rendimiento del proceso:

$$0{,}20\ \text{mol}\ SiO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Si}}{1\ \text{mol}\ SiO_2} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g Si}}{1\ \text{mol Si}} \cdot \frac{68\ \text{g Si (real)}}{100\ \text{g Si (teórico)}} = 3{,}8\ \text{g Si}$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(SiO_2)$$

$$\left(1\ \text{mol Si} \cdot \frac{689{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol Si}}\right) = \left(2\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - (1\ \text{mol}\ SiO_2 \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(SiO_2) = -910{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del C(s) y Si(s) ya que, por convenio, estos valores son nulos.

c) La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos}) =$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [2\,S°(\text{CO}) + S°(\text{Si})] - [S°(\text{SiO}_2) + 2\,S°(\text{C})] =$$

$$= \left(2\text{ mol CO} \cdot \frac{197{,}6\text{ J}}{\text{K mol CO}}\right) + \left(1\text{ mol Si} \cdot \frac{18{,}80\text{ J}}{\text{K mol Si}}\right) - \left(1\text{ mol SiO}_2 \cdot \frac{41{,}80\text{ J}}{\text{K mol SiO}_2}\right) - \left(2\text{ mol C} \cdot \frac{5{,}700\text{ J}}{\text{K mol C}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 360{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G° = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{689{,}9\text{ kJ mol}^{-1}}{360{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\text{ J}}{1\text{ kJ}} = 1.912\text{ K} \quad \rightarrow \quad 1.639\text{ °C}$$

Cuando $T > 1.639$ °C entonces $\Delta G < 0$ y el proceso se vuelve espontáneo.

5.92. El óxido de calcio se utiliza para eliminar el dióxido de azufre que se produce en las plantas termoeléctricas que queman combustibles con impurezas de azufre. La reacción que se produce es:

$$2\text{ CaO(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + 2\text{ SO}_2\text{(l)} \rightarrow 2\text{ CaSO}_4\text{(s)}$$

Calcule:

a) El cambio de entalpía estándar por cada mol de SO_2 que haya reaccionado.

b) El número de kg de $CaSO_4$ y el calor a presión constante que se producen diariamente mediante esta reacción si la central térmica quema 330 t/día de combustible con 0,100 % (*p/p*) de azufre.

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): SO_2 = –296,1; CaO = –635,6; $CaSO_4$ = –1.432,7).

(Córdoba 2012)

a) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_\text{p}\, \Delta_\text{f}H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, \Delta_\text{f}H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_\text{f}H°(\text{CaSO}_4) - [\Delta_\text{f}H°(\text{SO}_2) + \Delta_\text{f}H°(\text{CaO})] =$$

$$= \left(2\text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{-1.432{,}7\text{ kJ}}{\text{mol CaSO}_4}\right) - \left(2\text{ mol SO}_2 \cdot \frac{-296{,}1\text{ kJ}}{\text{mol SO}_2}\right) - \left(2\text{ mol CaO} \cdot \frac{-635{,}6\text{ kJ}}{\text{mol CaO}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -1.002$ kJ.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del O_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de SO_2:

$$\frac{-1.002\text{ kJ}}{2\text{ mol SO}_2} = -501{,}0\text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La cantidad de S como impureza que contiene el combustible es:

$$330\text{ t combustible} \cdot \frac{10^6\text{ g combustible}}{1\text{ t combustible}} \cdot \frac{0{,}100\text{ g S}}{100\text{ g combustible}} \cdot \frac{1\text{ mol S}}{32{,}1\text{ g S}} = 1{,}03 \cdot 10^4\text{ mol S}$$

Relacionando S con el SO_2 producido en la combustión:

$$1{,}03\cdot10^4\ \text{mol S}\cdot\frac{1\ \text{mol SO}_2}{1\ \text{mol S}}=1{,}03\cdot10^4\ \text{mol SO}_2$$

Relacionando SO_2 con $CaSO_4$:

$$1{,}03\cdot10^4\ \text{mol SO}_2\cdot\frac{1\ \text{mol CaSO}_4}{1\ \text{mol SO}_2}\cdot\frac{136{,}1\ \text{g CaSO}_4}{1\ \text{mol CaSO}_4}\cdot\frac{1\ \text{kg CaSO}_4}{10^3\ \text{g CaSO}_4}=1{,}40\cdot10^3\ \text{kg CaSO}_4$$

Relacionando SO_2 con la entalpía:

$$1{,}03\cdot10^4\ \text{mol SO}_2\cdot\frac{-501{,}0\ \text{kJ}}{1\ \text{mol SO}_2}=-5{,}16\cdot10^6\ \text{kJ}$$

5.93. A partir de las entalpías de formación (kJ mol^{-1}) del agua líquida, –285,8, dióxido de carbono gas, –393,5; etano gas, –84,0 y eteno gas, 52,4. Calcule:
a) La entalpía de combustión del etano.
b) El calor transferido cuando una molécula de eteno se convierte en etano por reacción con hidrógeno gaseoso (hidrogenación).

(Baleares 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etano es:

$$C_2H_6(g)+\frac{7}{2}\ O_2(g)\rightarrow 2\ CO_2(g)+3\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ=\Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H^\circ(\text{productos})-\Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ=[3\ \Delta_f H^\circ(H_2O)+2\ \Delta_f H^\circ(CO_2)]-\Delta_f H^\circ(C_2H_6)=$$
$$=\left(3\ \text{mol H}_2\text{O}\cdot\frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right)+\left(2\ \text{mol CO}_2\cdot\frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right)-\left(1\ \text{mol C}_2\text{H}_6\cdot\frac{-84{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ=-1.560\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) Para la hidrogenación del eteno:

$$C_2H_4(g)+H_2(g)\rightarrow C_2H_6(g)$$

De acuerdo con el concepto de entalpía de la reacción:

$$\Delta H^\circ=1\ \text{mol C}_2\text{H}_6\cdot\frac{-84{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}-1\ \text{mol C}_2\text{H}_4\cdot\frac{54{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4}=-138{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del $H_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

El valor anterior expresado para una molécula es:

$$\frac{-138{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_4}{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{moléculas C}_2\text{H}_4}=-2{,}298\cdot10^{-22}\ \text{kJ molécula}^{-1}$$

(Nota: Los valores de entalpías proporcionados en el enunciado original son incorrectos y han tenido que ser corregidos, en concreto, cabe destacar la entalpía asignada al eteno cuyo valor debe ser positivo).

5.94. Guiomar, alumna de primer curso del grado de Química, acudió al laboratorio con unos pendientes de los que colgaba un precioso diamante. En un descuido, uno de ellos se le cayó, con tan mala fortuna que fue a depositarse en el interior de un matraz que contenía una disolución de HNO_3.
A partir de los datos de la tabla adjunta y teniendo en cuenta que:

$$4\ HNO_3(aq) + C(diamante) \rightarrow CO_2(g) + 4\ NO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

a) Razone justificadamente si este proceso es espontáneo en condiciones estándar.
b) ¿Pudo Guiomar recuperar su diamante o quedó volatilizado como CO_2?

Sustancia	$HNO_3(aq)$	C(diamante)	$CO_2(g)$	$NO_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−207,36	−1,90	−393,50	33,84	−285,80
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	146,40	2,37	213,74	240,06	69,91

(Murcia 2013)

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [2\,\Delta_f H°(H_2O) + 4\,\Delta_f H°(NO_2) + \Delta_f H°(CO_2)] - [4\,\Delta_f H°(HNO_3) + \Delta_f H°(C)] =$$

$$= \left(2\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}80\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(4\text{ mol } NO_2 \cdot \frac{33{,}84\text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) + \left(1\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}50\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) -$$

$$-\left(4\text{ mol } HNO_3 \cdot \frac{-207{,}36\text{ kJ}}{\text{mol } HNO_3}\right) - \left(1\text{ mol C} \cdot \frac{1{,}90\text{ kJ}}{\text{mol C}}\right) = -2{,}200\text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [2\,S°(H_2O) + 4\,S°(NO_2) + S°(CO_2)] - [4\,S°(HNO_3) + S°(C)] =$$

$$= \left(2\text{ mol } H_2O \cdot \frac{69{,}91\text{ J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(4\text{ mol } NO_2 \cdot \frac{240{,}06\text{ J}}{\text{K mol } NO_2}\right) + \left(1\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}74\text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) -$$

$$-\left(4\text{ mol } HNO_3 \cdot \frac{146{,}40\text{ J}}{\text{K mol } HNO_3}\right) - \left(1\text{ mol C} \cdot \frac{2{,}37\text{ J}}{\text{K mol C}}\right) = 725{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 25 °C es:

$$\Delta G° = (-2{,}200\text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273{,}15)\text{K} \cdot (725{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}} = -218{,}6\text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25 °C ya que $\Delta G° < 0$.

b) El diamante se convirtió en CO_2 y Guiomar no pudo recuperarlo.

5.95. Usando como datos las siguientes ecuaciones termoquímicas:

$I_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ $\Delta H = -0{,}40$ kcal/mol HI
$I_2(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ $\Delta H = +6{,}0$ kcal/mol HI
$I_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ HI(aq)$ $\Delta H = -13{,}0$ kcal/mol HI

Determine:
a) El calor de sublimación del yodo.
b) El calor de disolución del yoduro de hidrógeno.
c) El calor de disociación térmica del yoduro de hidrógeno.

(Cantabria 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la sublimación del I_2 es:

$$I_2(s) \rightarrow I_2(g)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de la siguiente forma:

$$2\ HI(g) \rightarrow I_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (+0{,}40\ \text{kcal mol}^{-1})$$

$$I_2(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ HI(g) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (+12{,}0\ \text{kcal mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$I_2(s) \rightarrow I_2(g) \qquad \Delta_{sub}H° = 12{,}4\ \text{kcal mol}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la disolución del HI es:

$$HI(g) \rightarrow HI(aq)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir como:

$$HI(g) \rightarrow ½\ I_2(g) + ½\ H_2(g) \qquad \Delta H = ½\ \text{mol} \cdot (+0{,}4\ \text{kcal mol}^{-1})$$

$$½\ I_2(g) + ½\ H_2(g) \rightarrow HI(aq) \qquad \Delta H = ½\ \text{mol} \cdot (-13{,}0\ \text{kcal mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$HI(g) \rightarrow HI(aq) \qquad \Delta_{disol}H° = -6{,}3\ \text{kcal mol}^{-1}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la disociación térmica del HI es:

$$HI(g) \rightarrow ½\ I_2(g) + ½\ H_2(g) \qquad \Delta_{disoc}H° = +0{,}2\ \text{kcal mol}^{-1}$$

5.96. La siguiente reacción global tiene lugar a 1.400 °C durante el proceso de extracción del hierro de sus minerales en el alto horno:

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

a) Calcule $\Delta H°$ del proceso.
b) Calcule la variación de energía interna del proceso.
c) Si se dispone de una tonelada de un mineral de hierro con una riqueza del 80 % en masa de Fe_2O_3, y un rendimiento para el proceso del 75 %, calcule la masa de CO necesaria para el proceso y la masa de hierro que se obtiene.

Reacción	Entalpía (kJ)
$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe\ (s) + CO_2(g)$	+9,00
$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3\ FeO(s) + CO_2(g)$	–41,0
$3\ Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$	–46,4

(Asturias 2013)

a) De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:

$$3\ Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-46{,}4\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ [Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3\ FeO(s) + CO_2(g)] \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (-41{,}0\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$6\ [FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)] \qquad \Delta H° = 6\ \text{mol} \cdot (9{,}00\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -24{,}8\ \text{kJ}$$

b) La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta n RT$$

siendo, Δn = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = 3 – 3 = 0

En este caso se cumple que $\Delta U° = \Delta H°$.

c) Relacionando el mineral con el hierro que se extrae:

$$1{,}0\ \text{t mineral} \cdot \frac{10^6\ \text{g mineral}}{1\ \text{t mineral}} \cdot \frac{80\ \text{g Fe}_2\text{O}_3}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}_2\text{O}_3}{159{,}6\ \text{g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2\ \text{mol Fe}}{1\ \text{mol Fe}_2\text{O}_3} = 1{,}0 \cdot 10^4\ \text{mol Fe}$$

Considerando que el proceso global tienen un rendimiento del 75 %:

$$1{,}0 \cdot 10^4\ \text{mol Fe} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} \cdot \frac{75{,}0\ \text{g Fe (real)}}{100\ \text{g Fe (teórico)}} = 4{,}2 \cdot 10^5\ \text{g Fe}$$

Relacionando la cantidad de Fe obtenido con la de CO que se necesita:

$$4{,}2 \cdot 10^5\ \text{g Fe} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{55{,}8\ \text{g Fe}} \cdot \frac{3\ \text{mol CO}}{2\ \text{mol Fe}} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g CO}}{1\ \text{mol CO}} = 3{,}2 \cdot 10^5\ \text{g CO}$$

5.97. Los CFC (clorofluorocarbonos) se han utilizado ampliamente como refrigerantes y como propelentes de aerosoles. El diclorodifluorometano, CF_2Cl_2, (CFC-12) es uno de estos compuestos, algunos de los cuales han sido prohibidos por tratados internacionales. Se ha sugerido que el oxalato de sodio a altas temperaturas se puede usar para destruir estos compuestos. La reacción descrita, para el CFC-12, es:

$$CF_2Cl_2(g) + 2\ Na_2C_2O_4(s) \rightarrow 2\ NaF(s) + 2\ NaCl(s) + C(s) + 4\ CO_2(g)$$

Con los datos de la tabla siguiente, determine si la reacción es espontánea a temperatura ambiente. ¿Hay algún límite superior para la temperatura a la cuál se produce la reacción?

Sustancia	$\Delta_f G°$ (kJ mol^{-1})	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
Oxalato de sodio		−1.318	150,0
Sodio			51,0
Carbono			6,00
Oxígeno			205,0
CFC-12	−442		
Dióxido de carbono	−394		
Fluoruro de sodio	−544		
Cloruro de sodio	−384		

(Extremadura 2013)

La variación de la energía de Gibbs asociada a una reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f G°(\text{reactivos})$$

y su valor determina la espontaneidad de la misma de acuerdo con el siguiente criterio:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como se desconoce el valor de $\Delta_f G°$ del $Na_2C_2O_4$ es preciso calcularlo previamente. Conocido el valor de la entalpía es necesario determinar cuál es el valor de la entropía de la reacción de formación del $Na_2C_2O_4(s)$. La ecuación química ajustada correspondiente a esta reacción es:

$$2\ C(s) + 2\ O_2(g) + 2\ Na(s) \rightarrow Na_2C_2O_4(s)$$

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [S°(Na_2C_2O_4)] - [2\ S°(C) + 2\ S°(O_2) + 2\ S°(Na)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ Na_2C_2O_4 \cdot \frac{150{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ Na_2C_2O_4}\right) - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{6{,}00\ \text{J}}{\text{K mol C}}\right) - \left(2\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol Na} \cdot \frac{51{,}0\ \text{J}}{\text{K mol Na}}\right) = -374\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ El valor de $\Delta_f G°$ para la formación del $Na_2C_2O_4(s)$ a la temperatura de 298 K es:

$$\Delta_f G° = (-1.318\ \text{kJ mol}^{-1}) - [298\ \text{K} \cdot (-374\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -1.207\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ El valor de $\Delta G°$ para la reacción de destrucción del CFC-12 a la temperatura de 298 K es:

$$\Delta G° = [4\ \Delta_f G°(CO_2) + 2\ \Delta_f G°(NaCl) + 2\ \Delta_f G°(NaF)] - [2\ \Delta_f G°(Na_2C_2O_4) + \Delta_f G°(CF_2Cl_2)] =$$

$$= \left(4\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2\ \text{mol NaCl} \cdot \frac{-384\ \text{kJ}}{\text{mol NaCl}}\right) + \left(2\ \text{mol NaF} \cdot \frac{-544\ \text{kJ}}{\text{mol NaF}}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{-1.207\ \text{kJ}}{\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right) - \left(1\ \text{mol CF}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{-442\ \text{kJ}}{\text{mol CF}_2\text{Cl}_2}\right) = -576\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 298 K ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

Para determinar la temperatura límite superior de la espontaneidad de la reacción anterior necesario calcular el valor de $\Delta G°$ en función de T:

$$\Delta G° = \left(4\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2\ \text{mol NaCl} \cdot \frac{-384\ \text{kJ}}{\text{mol NaCl}}\right) + \left(2\ \text{mol NaF} \cdot \frac{-544\ \text{kJ}}{\text{mol NaF}}\right) -$$

$$-\left[2\ \text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \left(\frac{-1.318\ \text{kJ}}{\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \frac{-0{,}374\ T\ \text{kJ}}{\text{K mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right)\right] - \left(1\ \text{mol CF}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{-442\ \text{kJ}}{\text{mol CF}_2\text{Cl}_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta G° = -354 - 0{,}748\ T$

Como se puede observar, se cumple que para cualquier valor de T, $\Delta G° < 0$, lo que quiere decir que la reacción de destrucción del CFC-12 es espontánea a cualquier temperatura.

5.98. Dados los calores de formación y de combustión siguientes, y sabiendo que el calor de vaporización del H_2O a 298 K es de 44,0 kJ mol^{-1}. Calcule la variación de entalpía, ΔH, y de energía interna, ΔU, para la reacción a 298 K:

$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(g)$

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CH_3COOH(l) = -488{,}6$; $CO_2(g) = -393{,}6$; $H_2O(g) = -242{,}0$; $C_2H_5OH(l) = -277{,}6$. $\Delta_c H°$ $CH_3COOC_2H_5(l) = -2.248{,}0$ kJ mol^{-1})

(Nota. Considere que en la reacción de combustión del acetato de etilo a 298 K el agua formada está en estado líquido).

(Valencia 2013)

Para obtener la entalpía de la reacción de esterificación es preciso determinar previamente las entalpías de formación del $CH_3COOC_2H_5(l)$ y la del $H_2O(l)$.

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ A partir del proceso de vaporización del $H_2O(l)$ se obtiene su entalpía de formación:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = 44{,}0\ \text{kJ}$$

$$44{,}0\ \text{kJ} = \left(1\ \text{mol H}_2\text{O(g)} \cdot \frac{-242{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O(g)}}\right) - (1\ \text{mol H}_2\text{O(l)} \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°$ ($H_2O(l)$) = −286 kJ mol^{-1}.

▪ A partir de la entalpía de combustión del $CH_3COOC_2H_5(l)$ se obtiene su entalpía de formación:

$$CH_3COOC_2H_5(l) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.248{,}0\ \text{kJ}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(CH_3COOC_2H_5)$$

$$-2.248{,}0\ \text{kJ} = \left(4\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - (1\ \text{mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°\ (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = -470{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

▪ Para la reacción de esterificación:

$$\text{CH}_3\text{COOH(l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{(l)} + \text{H}_2\text{O(g)}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H°(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)] - [\Delta_f H°(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta_f H°(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] =$$

$$= \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1\ \text{mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \frac{-470{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{-488{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOH}}\right) - \left(1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{-277{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 53{,}80\ \text{kJ mol}^{-1}$.

La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta n RT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = 1 – 0 = 1

$$\Delta U° = (53{,}80\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(1) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = 51{,}30\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.99. Una quesería de A Coruña quiere aprovechar energéticamente los sueros sobrantes de la producción de sus quesos. Se realiza una fermentación de compuestos orgánicos en un reactor aeróbico, del cual resulta un flujo de gas de 100 mol/h compuesto por 10,0 % propano, 40,0 % n-butano, y 50,0 % n-pentano. El gas se conduce a un motor de combustión interna, cuyo rendimiento es del 85,0 %, para la generación de energía calorífica. Suponiendo que en el motor de combustión interna se realice la combustión a presión constante, conteste los siguientes apartados:
a) Escriba las reacciones que tienen lugar.
b) La cantidad de energía que se libera en el proceso de combustión por hora.
c) El volumen de gas que se necesita para calentar el aljibe de abastecimiento, que contiene 135 m^3 de agua, desde una temperatura de 5,0 °C hasta 20,0 °C.
d) La variación de energía interna del sistema, considerando que este se encuentra a 20,0 °C.
e) Estudie la espontaneidad de la reacción si se realiza a 10,0 °C y 3,0 atm.

Sustancia	Propano (g)	n-Butano (g)	n-Pentano (g)	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–103,8	–125,6	–146,4	–393,3	—	–285,8
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	171,0	310,2	347,8	213,2	205,0	69,80
C_e (kJ kg^{-1} K^{-1})						4,18

(Galicia 2013)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión de cada uno de los hidrocarburos son:

$$\text{C}_3\text{H}_8\text{(g)} + 5\ \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 3\ \text{CO}_2\text{(g)} + 4\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{(g)} + \frac{13}{2}\ \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 4\ \text{CO}_2\text{(g)} + 5\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{(g)} + 8\ \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 5\ \text{CO}_2\text{(g)} + 6\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

b) La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del propano

$$\Delta H° = [4\, \Delta_f H°(H_2O) + 3\, \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_3H_8) =$$

$$= \left(4 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(3 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } C_3H_8 \cdot \frac{-103{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.219 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de propano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{10{,}0 \text{ mol } C_3H_8}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2.219 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_8} = -2{,}22 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\Delta H° = [5\, \Delta_f H°(H_2O) + 4\, \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_4H_{10}) =$$

$$= \left(5 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(4 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{-125{,}6 \text{ kJ}}{\text{mol } C_4H_{10}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.877 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de butano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{40{,}0 \text{ mol } C_4H_{10}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2.877 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -1{,}15 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\Delta H° = [6\, \Delta_f H°(H_2O) + 5\, \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_5H_{12}) =$$

$$= \left(6 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(5 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } C_5H_{12} \cdot \frac{-146{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol } C_5H_{12}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -3.535 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En ninguna de las tres reacciones se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de n-pentano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{50{,}0 \text{ mol } C_5H_{12}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-3.535 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_5H_{12}} = -1{,}77 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

La cantidad total de energía que se libera en este proceso es:

$$\Delta H = (-2{,}22 \cdot 10^4 \text{ kJ}) + (-1{,}15 \cdot 10^5 \text{ kJ}) + (-1{,}77 \cdot 10^5 \text{ kJ}) = -3{,}14 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento para el proceso del 85,0 %:

$$-3{,}14 \cdot 10^5 \text{ kJ (teórico)} \cdot \frac{85{,}0 \text{ kJ (real)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} = -2{,}67 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

c) Considerando que la densidad del agua es 1.000 kg m^{-3} y que el proceso de calentamiento se realiza a presión constante y que tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido en el calentamiento del agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{H_2O} = m\, C_e\, \Delta T = (135 \text{ m}^3) \cdot (1.000 \text{ kg m}^{-3}) \cdot (4{,}18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20{,}0 - 5{,}0) \text{ K} = 8{,}46 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

$$Q_c = -n \text{ mol gas} \cdot \frac{-2{,}67\cdot 10^5 \text{ kJ}}{100 \text{ mol gas}} = 2{,}67\cdot 10^3\, n \text{ kJ}$$

Los moles de gas requeridos para el calentamiento del agua son:

$$(8{,}46\cdot 10^6 \text{ kJ}) + (-2{,}67\cdot 10^3\, n \text{ kJ}) = 0 \quad \rightarrow \quad n = 3{,}17\cdot 10^3 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por la mezcla gaseosa es:

$$V = \frac{(3{,}17\cdot 10^3 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 7{,}75\cdot 10^4 \text{ L}$$

d) La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas

▪ <u>Combustión del propano</u>

$$\Delta U = (-2.219 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(3 - 6) \cdot (8{,}314\cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15) \text{ K}] = -2.212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de propano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{10{,}0 \text{ mol } C_3H_8}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2.212 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_8} = -2{,}21\cdot 10^4 \text{ kJ}$$

▪ <u>Combustión del n-butano</u>

$$\Delta U = (-2.877 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(4 - 7{,}5) \cdot (8{,}314\cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15) \text{ K}] = -2.868 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de butano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{40{,}0 \text{ mol } C_4H_{10}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2.868 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -1{,}15\cdot 10^5 \text{ kJ}$$

▪ <u>Combustión del n-pentano</u>

$$\Delta U = (-3.535 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(5 - 9) \cdot (8{,}314\cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15) \text{ K}] = -3.523 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de pentano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{50{,}0 \text{ mol } C_5H_{12}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-3.523 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_5H_{12}} = -1{,}76\cdot 10^5 \text{ kJ}$$

La cantidad total de energía interna que se libera en este proceso es:

$$\Delta U = (-2{,}21\cdot 10^4 \text{ kJ}) + (-1{,}15\cdot 10^5 \text{ kJ}) + (-1{,}76\cdot 10^5 \text{ kJ}) = -3{,}13\cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento para el proceso del 85,0 %:

$$-3{,}13\cdot 10^5 \text{ kJ (teórico)} \cdot \frac{85{,}0 \text{ kJ (real)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} = -2{,}66\cdot 10^5 \text{ kJ}$$

e) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Previamente, es necesario conocer el valor de la variación de entropía de la reacción de combustión de cada sustancia. La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del propano

$$\Delta S° = [4\ S°(H_2O) + 3\ S°(CO_2)] - [S°(C_3H_8) + 5\ S°(O_2)] =$$
$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$
$$-\left(1\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{171{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_3H_8}\right) - \left(5\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) = -277{,}2\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del propano a 283 K es:

$$\Delta G° = (-2.219\ \text{kJ mol}^{-1}) - [283\ \text{K} \cdot (-277{,}2\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -2.141\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\Delta S° = [5\ S°(H_2O) + 4\ S°(CO_2)] - [S°(C_4H_{10}) + 13/2\ S°(O_2)] =$$
$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$
$$-\left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{310{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_4H_{10}}\right) - \left(\frac{13}{2}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) = -440{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del butano a 283 K es:

$$\Delta G = (-2.877\ \text{kJ mol}^{-1}) - [283\ \text{K} \cdot (-440{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -2.752\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\Delta S° = [6\ S°(H_2O) + 5\ S°(CO_2)] - [S°(C_5H_{12}) + 13/2\ S°(O_2)] =$$
$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$
$$-\left(1\ \text{mol}\ C_5H_{12} \cdot \frac{347{,}8\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_5H_{12}}\right) - \left(8\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) = -503{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del pentano a 283 K es:

$$\Delta G = (-3.535\ \text{kJ mol}^{-1}) - [283\ \text{K} \cdot (-503{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -3.393\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Las reacciones de combustión de los tres hidrocarburos son procesos espontáneos a 283 K ya que sus respectivos valores de $\Delta G° < 0$.

5.100. En la fermentación de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$ se obtiene etanol, C_2H_5OH y CO_2. Si en condiciones estándar y a 25 °C, el calor desprendido en la combustión de un gramo de glucosa es de 15,63 kJ y el desprendido en la combustión de un gramo de etanol es de 29,72 kJ:
a) Calcule la entalpía de la reacción de fermentación de la glucosa en condiciones estándar y a 25 °C.
b) ¿Se trata de un proceso esponáneo?
(Datos. $S°$ (J mol^{-1} K^{-1}): $C_6H_{12}O_6(s)$ = 212,1; $C_2H_5OH(l)$ = 161,0; $CO_2(g)$ = 216,6).

(Córdoba 2014)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_2H_5OH(l) + 2\ CO_2(g)$$

Las entalpías de combustión de la glucosa y el etanol son, respectivamente:

$$\frac{-29{,}72\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH} = -1.369\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{-15{,}63\ \text{kJ}}{\text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{180{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -2.813\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión de la glucosa y del etanol son, respectivamente:

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\ \text{CO}_2(\text{g}) + 6\ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \qquad \Delta H° = -2.813\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\ \text{CO}_2(\text{g}) + 3\ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \qquad \Delta H° = -1.369\ \text{kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\ \text{CO}_2(\text{g}) + 6\ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-2.813\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ [2\ \text{CO}_2(\text{g}) + 3\ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\ \text{O}_2(\text{g})] \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (+1.369\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\ \text{CO}_2(\text{g}) \qquad \Delta H° = -75{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_\text{p}\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_\text{r}\ S°(\text{reactivos})$$

$$\Delta S° = [2\ S°(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 2\ S°(\text{CO}_2)] - [S°(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)] =$$

$$= \left(2\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{161{,}0\ \text{J}}{\text{K mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\right) + \left(2\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{216{,}6\ \text{J}}{\text{K mol CO}_2}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{212{,}1\ \text{J}}{\text{K mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}\right) = 543{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del pentano a 25 °C es:

$$\Delta G° = (-75{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (543{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -236{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25 °C ya que $\Delta G° < 0$.

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

5.101. La sublimación del grafito:

$\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$

es difícil de medir experimentalmente por tres razones:

(1) debe hacerse en vacío o bajo una atmósfera inerte para evitar la formación de CO(g) o CO_2(g)

(2) la formación cuantitativa de carbono gaseoso es difícil de conseguir

(3) es improbable la formación exclusiva de carbono monoatómico pues tiende a formarse C_2(g) con un enlace muy fuerte.

Determine el calor estándar de sublimación del grafito utilizando la siguiente información (referida a condiciones estándar y expresada en kJ mol^{-1}): entalpía de combustión del grafito = –393, entalpía de formación del CO_2(g) a partir de CO(g) y O_2 = –283, entalpías de disociación de CO(g) = 1.076 y del O_2 = 498.

(Extremadura 2014)

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la información dada son:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H° = -393\ kJ\ mol^{-1}$

$CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H° = -283\ kJ\ mol^{-1}$

$CO(g) \rightarrow C(g) + ½\ O_2(g)$ $\Delta H° = 1.076\ kJ\ mol^{-1}$

$O_2(g) \rightarrow 2\ O(g)$ $\Delta H° = 498\ kJ\ mol^{-1}$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H° = 1\ mol \cdot (-393\ kJ\ mol^{-1})$

$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + ½\ O_2(g)$ $\Delta H° = 1\ mol \cdot (283\ kJ\ mol^{-1})$

$CO(g) \rightarrow C(g) + ½\ O_2(g)$ $\Delta H° = 1\ mol \cdot (1.076\ kJ\ mol^{-1})$

$O(g) \rightarrow ½\ O_2(g)$ $\Delta H° = ½\ mol \cdot (-249\ kJ\ mol^{-1})$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$C(s) \rightarrow C(g)$ $\Delta H° = 717\ kJ\ mol^{-1}$

5.102. El interés en la producción bacteriana de proteínas para alimentos sintéticos se ha centrado en la reacción que origina glicina, NH_2CH_2COOH, a partir de compuestos sencillos como amoníaco, metano y oxígeno:

$$NH_3(g) + 2\ CH_4(g) + 5/2\ O_2(g) \rightarrow NH_2CH_2COOH(s) + 3\ H_2O(l)$$

Considerando la siguiente información a 1 bar y 25 °C:

Sustancia	$NH_3(g)$	$CH_4(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	$NH_2CH_2COOH(s)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–46,06		—	–285,57	–395,13	–536,71
$\Delta_c H°$ (kJ mol^{-1})		–889,17	—			
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	192,28	186,09	204,9	69,84		103,41

a) Calcule la entalpía estándar de la reacción a 25 °C.

b) Calcule la variación de energía de Gibbs, $\Delta G°$) e indique si la reacción será o no espontánea a esa misma temperatura.

(Valencia 2014)

a) Para calcular la entalpía de la reacción es preciso determinar previamente la entalpía de formación del $CH_4(g)$ a partir de su entalpía de combustión. La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del metano es:

$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$ $\Delta H° = -889{,}17\ kJ\ mol^{-1}$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4)$$

$$\left(1\ mol\ CH_4 \cdot \frac{-889{,}17\ kJ}{mol\ CH_4}\right) = \left(2\ mol\ H_2O \cdot \frac{-285{,}57\ kJ}{mol\ H_2O}\right) + \left(1\ mol\ CO_2 \cdot \frac{-395{,}13\ kJ}{mol\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(CH_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°\ (CH_4) = -77{,}10\ kJ\ mol^{-1}$.

▪ <u>Síntesis de la glicina</u>

$$\Delta H° = [3\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(NH_2CH_2COOH)] - [2\ \Delta_f H°(CH_4) + \Delta_f H°(NH_3)] =$$

$$= \left(3\ mol\ H_2O \cdot \frac{-285{,}57\ kJ}{mol\ H_2O}\right) + \left(1\ mol\ NH_2CH_2COOH \cdot \frac{-536{,}71\ kJ}{mol\ NH_2CH_2COOH}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{-77{,}10\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) - \left(1\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{-46{,}06\ \text{kJ}}{\text{mol NH}_3}\right) = -1.193\ \text{kJ mol}^{-1}$$

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = 3\, S°(H_2O) + S°(NH_2CH_2COOH)] - [2\, S°(CH_4) + S°(NH_3) + 5/2\, S°(O_2)] =$$

$$= \left(3\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69{,}84\ \text{J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1\ \text{mol NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \frac{103{,}41\ \text{J}}{\text{K mol NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{176{,}09\ \text{J}}{\text{K mol CH}_4}\right) - \left(1\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{192{,}28\ \text{J}}{\text{K mol NH}_3}\right) - \left(\frac{5}{2}\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{204{,}94\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2}\right)$$

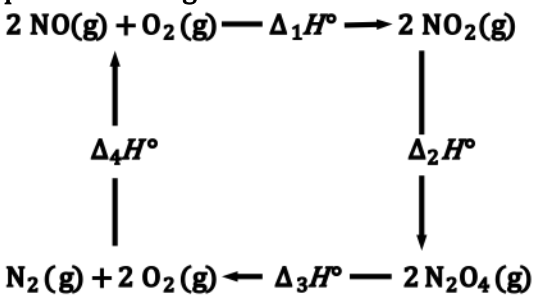
Se obtiene, $\Delta S° = -763{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25 °C es:

$$\Delta G° = (-1.193\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-763{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -965{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

5.103. Considere el ciclo termoquímico de la figura:



A partir de los siguientes datos, $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $N_2O_4(g) = +9{,}70$; $NO_2(g) = +33{,}2$; $NO(g) = +90{,}3$.
a) Calcule $\Delta_1 H°$.
b) Calcule $\Delta_2 H°$.
c) Calcule $\Delta_1 H° + \Delta_2 H° + \Delta_3 H° + \Delta_4 H°$.

(Murcia 2014)

a) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H_1^\circ = 2\, \Delta_f H°(NO_2) - 2\, \Delta_f H°(NO) =$$

$$= \left(2\ \text{mol NO}_2 \cdot \frac{33{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol NO}_2}\right) - \left(2\ \text{mol NO} \cdot \frac{90{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -114\ \text{kJ}$$

b) Para el proceso 2:

$$\Delta H_2^\circ = \Delta_f H^\circ(N_2O_4) - 2\,\Delta_f H^\circ(NO_2) =$$

$$= \left(1\text{ mol } N_2O_4 \cdot \frac{9{,}70\text{ kJ}}{\text{mol } N_2O_4}\right) - \left(2\text{ mol } NO_2 \cdot \frac{33{,}2\text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) = -56{,}7\text{ kJ}$$

c) Por tratarse de un ciclo, la variación de entalpía en el mismo debe ser nula.

$$\Delta H_{ciclo}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ$$

Los valores de las dos etapas restantes son, respectivamente:

$$\Delta H_3^\circ = -\Delta_f H^\circ(N_2O_4) = -9{,}70\text{ kJ}$$

$$\Delta H_4^\circ = 2\,\Delta_f H^\circ(NO) = 2 \cdot (90{,}3\text{ kJ}) = 180{,}6\text{ kJ}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H_{ciclo}^\circ = (-114\text{ kJ}) + (-56{,}7\text{ kJ}) + (-9{,}70\text{ kJ}) + (180{,}6\text{ kJ}) = 0$$

En todas las reacciones no se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H^\circ$ del $O_2(g)$ y del $N_2(g)$ ya que por convenio ambos son nulos.

5.104. Dos estudiantes de química tienen una idea para emprender un proyecto empresarial con el apoyo de la universidad. Ambos están seguros de que su idea puede ser el origen de una empresa innovadora con sede en Galicia. Aunque tienen una enorme ilusión necesitan ayuda para perfilar su proyecto, por ese motivo solicitan su colaboración para conocer cuales son las posibilidades reales del mismo.
La idea consiste en crear un biocatalizador capaz de transformar el carbón en gas natural, en la actualidad existen enormes proyectos internacionales en esta línea, trabajando con catalizadores inorgánicos que generan un enorme impacto medioambiental y cuyo costo es muy elevado, la idea es crear un biocatalizador (una bacteria) capaz de realizar esta transformación de una forma económica y medioambientalmente sostenible, asegurando al mismo tiempo la independencia energética de un país como España que posee grandes reservas de carbón.
Las ecuaciones estequiométricas que expresan el proceso se presentan a continuación que expresan el proceso son las siguientes:

1. $C + _O_2 \rightarrow _CO_2$ $\Delta_r H = -393{,}4$ MJ kmol^{-1}
2. $C + _O_2 \rightarrow _CO$ $\Delta_r H = -111{,}4$ MJ kmol^{-1}
3. $C + _H_2O \rightarrow _H_2 + _CO$ $\Delta_r H = 130{,}5$ MJ kmol^{-1}
4. $C + _CO_2 \rightarrow _CO$ $\Delta_r H = 170{,}7$ MJ kmol^{-1}
5. $CO + _H_2O \rightarrow _H_2 + _CO_2$ $\Delta_r H = -40{,}20$ MJ kmol^{-1}
6. $C + _H_2 \rightarrow _CH_4$ $\Delta_r H = -74{,}7$ MJ kmol^{-1}

a) Señale cuáles de las reacciones anteriores son exotérmicas y cuales endotérmicas.
b) Ajuste las reacciones anteriores.
c) Obtenga la reacción global neta que expresa el proceso y su entalpía de reacción.
d) Una vez obtenida la reacción neta señale que elemento químico se oxida y cual se reduce, indicando cuáles son los estados de oxidación inicial y final.
e) Suponiendo que el aire posee un 20,0 % en volumen de O_2, calcule que volumen de aire (m^3) en condiciones normales es necesario para llenar una ojiva de 100 L de volumen con metano a una temperatura de 25 °C y a una presión de 200 atm.
f) El problema del carbón español (León y Asturias), es que se trata de lignitos con un alto contenido en sulfuros, por esta razón este carbón en presencia de hidrógeno genera enormes cantidades de un gas altamente contaminante. ¿Cuál es este gas? Escriba la ecuación estequiométrica ajustada del proceso de generación de este gas.

(Galicia 2014)

a-b) Las reacciones químicas ajustadas son:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta_r H = -393{,}4$ MJ kmol^{-1}

$C + ½\ O_2 \rightarrow CO$ $\Delta_r H = -111{,}4\ \text{MJ kmol}^{-1}$

$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ $\Delta_r H = -40{,}20\ \text{MJ kmol}^{-1}$

$C + 2\ H_2 \rightarrow CH_4$ $\Delta_r H = -74{,}7\ \text{MJ kmol}^{-1}$

Son exotérmicas ya que $\Delta_r H < 0$.

$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ $\Delta_r H = 130{,}5\ \text{MJ kmol}^{-1}$

$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$ $\Delta_r H = 170{,}7\ \text{MJ kmol}^{-1}$

Son endotérmicas ya que $\Delta_r H > 0$.

c) Sumando todas estas ecuaciones de acuerdo con la ley de Hess se obtiene la ecuación global del proceso:

$$C + \frac{3}{2}O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CO + CO_2 + CH_4 \qquad \Delta_r H = -318{,}5\ \text{MJ}$$

d) C se oxida, ya que su estado de oxidación cambia de 0 a +2 y +4

O se reduce, ya que su estado de oxidación cambia de 0 a –2

H no cambia su estado de oxidación se mantiene en +1.

e) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas a producir es:

$$n = \frac{200\ \text{atm} \cdot 100\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 818\ \text{mol CH}_4$$

Relacionando CH_4 con O_2:

$$818\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{3\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol CH}_4} = 1{,}23 \cdot 10^3\ \text{mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire necesario es:

$$V = \frac{(1{,}23 \cdot 10^3\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{20{,}0\ \text{L O}_2} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ \text{aire}}{10^3\ \text{L aire}} = 138\ \text{m}^3\ \text{aire}$$

f) El gas contaminante es H_2S que se produce mediante la siguiente reacción:

$S(s) + H_2(g) \rightarrow H_2S(g)$

5.105. Las entalpías de combustión del acetileno, C_2H_2, hidrógeno y etano, C_2H_6, en condiciones estándar son, respectivamente, –1.297; –285,8 y –1.550,2 kJ mol^{-1}.
a) Escriba completas y ajustadas las tres reacciones de combustión.
b) Calcule la entalpía de la reacción del hidrogenación del acetileno a etano:
b1) Aplicando la ley de Hess.
b2) Considerando los valores de las entalpías de enlace siguientes (kJ mol^{-1}): H–H = 436; C–H = 414; C–C = 347; C≡C = 812.

(Castilla y León 2015)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de combustión son:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.297\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.550{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b1) La ecuación química correspondiente a la reacción hidrogenación del acetileno a etano es:

$$C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-1.297\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (-285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (1.550{,}2\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad \Delta H° = -318{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b2) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlace de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_r\ E_{\text{enlace}}\ (\text{rotos en reactivos}) - \Sigma\ \nu_p\ E_{\text{enlace}}\ (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C≡C, 2 mol de enlaces C–H y 2 mol de enlaces H–H, y se forman 6 mol de enlaces C–H y 1 mol de enlaces C–C.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H° = [E_{C\equiv C} + 2\ E_{C-H} + 2\ E_{H-H}] - [6\ E_{C-H} + E_{C-C}] = E_{C\equiv C} + 2\ E_{H-H} - E_{C-C} - 4\ E_{C-H} =$$

$$= \left(1\ \text{mol C}\equiv\text{C} \cdot \frac{812\ \text{kJ}}{\text{mol C}\equiv\text{C}}\right) + \left(2\ \text{mol H–H} \cdot \frac{436\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol C–C} \cdot \frac{347\ \text{kJ}}{\text{mol C–C}}\right) - \left(4\ \text{mol C–H} \cdot \frac{414\ \text{kJ}}{\text{mol C–H}}\right) = -319\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.106. Dadas las reacciones de combustión del buta-1,3-dieno, butano e hidrógeno:

$$C_4H_6(g) + \frac{11}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.540{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.881\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Calcule:

a) La variación de entalpía de la reacción de hidrogenación del buta-1,3-dieno a butano:

$$C_4H_6(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g)$$

b) Los litros de $CO_2(g)$ en condiciones normales que se obtienen cuando se desprenden 1.000 kJ en la reacción de combustión del butano.

(Córdoba 2015)

a) De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:

$$C_4H_6(g) + \frac{11}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-2.540{,}3\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (-285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l) \rightarrow C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (-2.881\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$C_4H_6(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g) \qquad \Delta H° = -230{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) Relacionando el calor desprendido en la combustión del butano con la cantidad de CO_2 liberado en la reacción:

$$-1.000\ \text{kJ} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{-2\ 881\ \text{kJ}} \cdot \frac{4\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = 1{,}388\ \text{mol}\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de CO_2 liberado es:

$$V = \frac{1{,}388\ \text{mol}\ CO_2 \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 379{,}2\ \text{L}\ CO_2$$

5.107. Una de las revoluciones tecnológica y científica más importantes de la historia de la humanidad fue el descubrimiento del bronce sobre el año 3000 a.C. Así, se inauguró la metalurgia ofreciendo herramientas con prestaciones superiores a las de piedra.
El bronce es una aleación de cobre con estaño en una concentración superior al 8 % en masa, y se obtiene tratando con carbón una mezcla de malaquita, $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$, y casiterita, SnO_2.
<u>Procesos químicos</u>:
1. La malaquita, $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$, reacciona con carbón para generar cobre, dióxido de carbono y vapor de agua con un rendimiento del 85,0 %.
2. La casiterita, SnO_2, reacciona con carbón para dar estaño y dióxido de carbono con un rendimiento del 90,0 %.
<u>Reactivos</u>:
- Malaquita: 1,00 kg con una riqueza del 65,0 % en $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$
- Carbón: Cantidad abundante con una riqueza en carbono de un 96 %
- Casiterita: 1,00 kg con una riqueza del 80,0 % en SnO_2
Partiendo de estas cantidades de reactivos. Calcule:
a) La cantidad de carbón necesaria para obtener un bronce con un contenido en estaño de un 10 % según los procesos descritos y la cantidad de bronce que se obtendrá.
b) La energía mínima puesta en juego para obtener el bronce deseado.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}) $CO_2(g) = -393{,}5$; $H_2O(g) = -241{,}8$; $SnO_2(s) = -577{,}6$; $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2(s) = -1.044{,}2$. Suponga que las entalpías no varían apreciablemente con la temperatura y que son aditivas).

(Asturias 2015)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a los dos procesos químicos propuestos son:

(proceso 1) $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2(s) + C(s) \rightarrow 2\ Cu(s) + 2\ CO_2(g) + H_2O(g)$

(proceso 2) $SnO_2(s) + C(s) \rightarrow Sn(s) + CO_2(g)$

Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante:

$$1{,}00\ \text{kg malaquita} \cdot \frac{10^3\ \text{g malaquita}}{1\ \text{kg malaquita}} \cdot \frac{65{,}0\ \text{g}\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2}{100\ \text{g malaquita}} = 650\ \text{g}\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$$

$$650\ \text{g}\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2}{221{,}2\ \text{g}\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} \cdot \frac{2\ \text{mol Cu}}{1\ \text{mol}\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} \cdot \frac{63{,}5\ \text{g Cu}}{1\ \text{mol Cu}} = 373\ \text{g Cu}$$

$$1{,}00\ \text{kg casiterita} \cdot \frac{10^3\ \text{g casiterita}}{1\ \text{kg casiterita}} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g}\ SnO_2}{100\ \text{g casiterita}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ SnO_2}{150{,}7\ \text{g}\ SnO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Sn}}{1\ \text{mol}\ SnO_2} \cdot \frac{118{,}7\ \text{g Sn}}{1\ \text{mol Sn}} = 630\ \text{g Sn}$$

La relación másica que se obtiene es:

$$\frac{373\ \text{g Cu}}{630\ \text{g Sn}} = 0{,}592$$

Como este valor es menor que 9 (se quiere preparar un bronce que contenga 90 % de Cu y 10 % de Sn) quiere decir que el limitante es el Cu, es decir, la malaquita.

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso de obtención del cobre es del 85,0 % la cantidad real de este que reacciona con el estaño es:

$$373\ \text{g Cu} \cdot \frac{85{,}0\ \text{g Cu (real)}}{100\ \text{g Cu (teórico)}} = 317\ \text{g Cu}$$

Para preparar un bronce con un contenido de Sn del 10 % la cantidad de este que reacciona con el Cu es:

$$317\ \text{g Cu} \cdot \frac{10\ \text{g Sn}}{90\ \text{g Cu}} = 35{,}2\ \text{g Sn}$$

La cantidad de bronce que se obtiene es:

$$317\ \text{g Cu} + 35{,}2\ \text{g Sn} = 352\ \text{g bronce}$$

Relacionando Sn con casiterita teniendo en cuenta un rendimiento del 90 %:

$$x\ \text{g casiterita} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g SnO}_2}{100\ \text{g casiterita}} \cdot \frac{1\ \text{mol SnO}_2}{150{,}7\ \text{g SnO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Sn}}{1\ \text{mol SnO}_2} \cdot \frac{118{,}7\ \text{g Sn}}{1\ \text{mol Sn}} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g Sn (real)}}{100\ \text{g Sn (teórico)}} = 35{,}2\ \text{g Sn}$$

Se obtiene, $x = 62{,}2$ g casiterita.

Las cantidades de carbón necesarias para reaccionar con la malaquita y casiterita calculadas son, respectivamente:

$$2{,}94\ \text{mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{100\ \text{g carbón}}{96{,}0\ \text{g C}} = 36{,}8\ \text{g carbón}$$

$$62{,}2\ \text{g casiterita} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g SnO}_2}{100\ \text{g casiterita}} \cdot \frac{1\ \text{mol SnO}_2}{150{,}7\ \text{g SnO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol SnO}_2} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{100\ \text{g carbón}}{96{,}0\ \text{g C}} = 4{,}1\ \text{g carbón}$$

La cantidad de carbón que se necesita es:

$$(36{,}8 + 4{,}1)\ \text{g carbón} = 40{,}9\ \text{g carbón}$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_\text{p}\, \Delta_\text{f}H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, \Delta_\text{f}H^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Proceso 1:

$$\Delta H^\circ = [2\, \Delta_\text{f}H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_\text{f}H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta_\text{f}H^\circ(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2) =$$

$$= \left(2\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \frac{-1.044{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2}\right) = 15{,}40\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Proceso 2:

$$\Delta H^\circ = \Delta_\text{f}H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_\text{f}H^\circ(\text{SnO}_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol SnO}_2 \cdot \frac{-557{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol SnO}_2}\right) = 184{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando las cantidades de metal con las respectivas entalpías se obtiene el calor necesario para ambos procesos de obtención del metal:

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= 317\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{15{,}40\ \text{kJ}}{2\ \text{mol Cu}} = 38{,}4\ \text{kJ} \\ Q_2 &= 35{,}2\ \text{g Sn} \cdot \frac{1\ \text{mol Sn}}{118{,}7\ \text{g Sn}} \cdot \frac{184{,}1\ \text{kJ}}{1\ \text{mol Sn}} = 54{,}6\ \text{kJ} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad Q_\text{total} = 93{,}0\ \text{kJ}$$

5.108. El metanotiol, CH_3SH, es un gas incoloro con un olor similar al de la col podrida y es una de las principales sustancias químicas responsables del mal aliento y el olor de las flatulencias. Se encuentra en animales y vegetales y se elimina del organismo por las heces animales. Debido a su fuerte olor se añade al butano o metano (que son inodoros) para darle su olor característico tan desagradable como advertencia de fuga.

Se produce de forma natural con la descomposición bacteriana de las proteínas, lo que ha propiciado su estudio como indicador de la degradación de los alimentos, ya que el olfato humano es capaz de detectar pequeñas dosis (0,02 partes en mil millones de partes de aire) por lo que podría ser un indicador fiable del mal estado de los alimentos.

Se sintetiza por reacción entre el metanol y el sulfuro de hidrógeno a 673 K, usando un catalizador de alúmina y wolframato de potasio.

$$CH_3OH(g) + H_2S(g) \xrightarrow{Al_2O_3/K_2WO_4} CH_3SH(g) + H_2O(g)$$

En un recipiente de 2,0 L de capacidad se introducen, a 673 K, ambos reactivos de modo que las presiones parciales en el momento de introducción son p_{H_2S} = 2,8 atm y p_{CH_3OH} = 3,2 atm. Finalizada la reacción, y absorbida el agua producida, se halló que se habían obtenido 0,69 g de agua.

a) Calcule el rendimiento de la reacción.

b) Calcule la variación de entalpía y la energía de Gibbs de la reacción producida en el recipiente de 2,0 L (suponga que la entalpía y entropía no varían apreciablemente con la temperatura).

c) Dibuje con detalle el diagrama entálpico de este proceso (perfil energético de la reacción), comentando con precisión la influencia del catalizador.

El metanotiol recibe también el nombre de mercaptano, que proviene de las palabras "mercurio captans" (captador de mercurio) ya que, por ejemplo, reacciona con el mercurio contenido en el óxido de mercurio(II), para formar: $(CH_3S)_2Hg(l)$ y $H_2O(l)$.

d) Calcule la cantidad de mercurio "captado" por cada litro de metanotiol medido en condiciones normales de presión y temperatura (0 °C y 1 atm), supuesto un rendimiento del 100 %.

Sustancia	$CH_3OH(g)$	$CH_3SH(g)$	$H_2O(g)$	$H_2S(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–201,0	–22,9	–228,6	–20,6
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	239,9	255,2	188,8	205,8

(Asturias 2015)

a) Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante. Dado que la estequiometría de la reacción es 1:1 y que las presiones parciales son proporcionales a los moles de sustancia, como la presión parcial del CH_3OH es mayor que la del H_2S, indica que sobrará metanol y que el reactivo limitante es el sulfuro de hidrógeno. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de este es:

$$n = \frac{2{,}8 \text{ atm} \cdot 2{,}0 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 673 \text{ K}} = 0{,}10 \text{ mol } H_2S$$

Relacionando H_2S con H_2O:

$$0{,}10 \text{ mol } H_2S \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } H_2S} \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 1{,}8 \text{ g } H_2O$$

Relacionando las cantidades de agua teórica y real se obtiene el rendimiento de la reacción:

$$\eta = \frac{0{,}69 \text{ g } H_2O \text{ (real)}}{1{,}8 \text{ g } H_2O \text{ (teórico)}} \cdot 100 = 38 \text{ \%}$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(CH_3SH) + \Delta_f H°(H_2O)] - [\Delta_f H°(CH_3OH) + \Delta_f H°(H_2S)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CH}_3\text{SH} \cdot \frac{-22{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_3\text{SH}}\right) + \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-228{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-201{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1\ \text{mol H}_2\text{S} \cdot \frac{-20{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{S}}\right) = -29{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando cantidad de sustancia producida con la entalpía:

$$0{,}69\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{-29{,}9\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = -1{,}1\ \text{kJ}$$

Para calcular la variación de energía de Gibbs de la reacción es necesario conocer antes la variación de entroía de la misma que puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_\text{p}\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [S°(\text{CH}_3\text{SH}) + S°(\text{H}_2\text{O})] - [S°(\text{CH}_3\text{OH}) + S°(\text{H}_2\text{S})] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CH}_3\text{SH} \cdot \frac{255{,}2\ \text{J}}{\text{K mol CH}_3\text{SH}}\right) + \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188{,}8\ \text{J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{239{,}9\ \text{J}}{\text{K mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1\ \text{mol H}_2\text{S} \cdot \frac{205{,}8\ \text{J}}{\text{K mol H}_2\text{S}}\right) = -1{,}70\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La variación de energía de Gibbs del proceso se calcula por medio de la expresión:

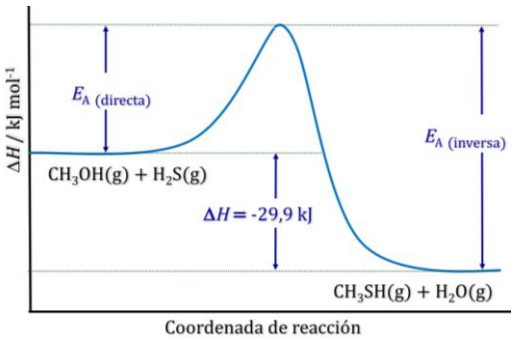
$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° =$$

$$= (-29{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}) - [673\ \text{K} \cdot (-1{,}70\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -28{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando cantidad de sustancia producida con la energía de Gibbs:

$$0{,}69\ \text{g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{-28{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = -1{,}1\ \text{kJ}$$

c) Teniendo en cuenta el valor obtenido en el apartado anterior, el diagrama entálpico del proceso es:



Respecto al catalizador, la función del mismo es variar la velocidad de la reacción (aumentándola o disminuyéndola) al posibilitar un mecanismo de reacción distinto que precise otra energía de activación menor (catalizador positivo).

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de captación de mercurio por parte del metanotiol es:

$$2\ \text{CH}_3\text{SH(g)} + \text{HgO(s)} \rightarrow (\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de metanoltiol es:

$$n = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 4{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CH}_3\text{–SH}$$

Relacionando CH_3SH con Hg se obtiene la cantidad de este "captada":

$$4{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CH}_3\text{SH} \cdot \frac{1\ \text{mol HgO}}{2\ \text{mol mol CH}_3\text{SH}} \cdot \frac{1\ \text{mol Hg}}{1\ \text{mol HgO}} \cdot \frac{200{,}7\ \text{g Hg}}{1\ \text{mol Hg}} = 4{,}5\ \text{g Hg}$$

5.109. El caucho sintético es un tipo de elastómero, invariablemente un polímero. Un elastómero es un material con la propiedad mecánica de poder sufrir más deformación elástica bajo estrés que la mayoría de los materiales y aún así regresar a su tamaño original sin deformación permanente. El caucho sintético sirve como un sustituto del caucho natural en muchos casos, especialmente cuando se requieren propiedades mejoradas de los materiales. El caucho sintético puede ser hecho a partir de la polimerización de una variedad de monómeros. Una fábrica envía a un laboratorio un recipiente, donde pierden la etiqueta del mismo y solo saben que es un hidrocarburo. Una muestra de este hidrocarburo ocupa un volumen de 15,75 mL a 12 °C y 1 atm y su masa es de 37,74 mg. En el laboratorio se hace reaccionar con 150 mL de oxígeno en las mismas condiciones. Tras la combustión, el gas residual resultante fue una mezcla de oxígeno y dióxido de carbono, ocupando un volumen de 118,5 mL. Al pasar la mezcla gaseosa a traves de un absorbente de CO_2, el volumen se redujo a 55,5 mL. Calcule:
a) La fórmula molecular del hidrocarburo.
b) La cantidad de agua formada.
c) La entalpía de combustión de dicho hidrocaburo, en las condiciones del problema.
d) El calor molar a volumen constante de la combustión de dicho hidrocaburo.
b) Proponga tres compuestos que respondan a dicha fórmula.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}) CO_2(g) = –393,5; H_2O(l) = –285,8; C_xH_y(g) = – 10,00).

(Galicia 2015)

Suponiendo que el hidrocarburo en estado gaseoso se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{(37{,}74\ \text{mg}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (12 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 15{,}75\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{g}}{10^3\ \text{mg}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 56{,}03\ \text{g mol}^{-1}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del hidrocarburo es:

$$C_xH_y(g) + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2(g) \rightarrow x\ CO_2(g) + \frac{y}{2}\ H_2O(l)$$

Teniendo en cuenta que la mezcla de gases después de ser enfriada (para que condense H_2O) y absorbido el CO_2 solo contiene O_2, el volumen de final de 55,5 mL corresponde al O_2 que queda sin reaccionar (z).

Se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x\ \text{mL}\ CO_2 + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2(\text{consumido}) + z\ O_2(\text{sin reaccionar}) = 150\ \text{mL}$$

$$x\ \text{mL}\ CO_2 + z\ O_2(\text{sin reaccionar}) = 118{,}5\ \text{mL}$$

$$z\ O_2(\text{sin reaccionar}) = 55{,}5\ \text{mL}$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 63\ \text{mL} \qquad y = 126\ \text{mL}$$

Considerando comportamiento ideal para los gases, y de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la relación volumétrica coincide con la relación molar:

$$\frac{y}{x} = \frac{126\ \text{mL}}{63\ \text{mL}} = \frac{2}{1} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } (CH_2)_n$$

Para conocer la fórmula molecular es preciso determinar el valor de n, y para eso se utiliza el valor de la masa molar determinada previamente:

$$n = \frac{56{,}03\ \text{g}}{(12{,}0 + 2{,}0)\ \text{g}} = 4 \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_4H_8$$

b) Relacionando la cantidad de hidrocarburo con la de agua:

$$37{,}74\ \text{mg}\ C_4H_8 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_4H_8}{56{,}03\ \text{mg}\ C_4H_8} \cdot \frac{4\ \text{mmol}\ H_2O}{1\ \text{mmol}\ C_4H_8} \cdot \frac{18{,}00\ \text{mg}\ H_2O}{1\ \text{mmol}\ H_2O} = 48{,}52\ \text{mg}\ H_2O$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del hidrocarburo es:

$$C_4H_8(g) + 6\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(CO_2) + 4\ \Delta_f H°(H_2O)] - [\Delta_f H°(C_4H_8)] =$$

$$= \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_4H_8 \cdot \frac{-10{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_8}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.707\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

d) El calor molar a volumen constante es la variación de energía interna, ΔU, y la relación que existe entre esta y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = 4 – (6 + 1) = –3

El valor del calor molar a volumen constante es:

$$\Delta U = (-2.707\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-3) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (12 + 273{,}15)\ \text{K}] = -2.700\ \text{kJ mol}^{-1}$$

e) La fórmula molecular obtenida corresponde a la de un hidrocarburo insaturado con un doble enlace (alqueno u olefina). Tres compuestos compatibles con esa fórmula molecular son:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (1-buteno)

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ (2-buteno)

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$ (2-metilpropeno)

5.110. Las plantas verdes utilizan luz solar para convertir CO_2 y H_2O en glucosa, $C_6H_{12}O_6$, y O_2. Cada año, la fotosíntesis es capaz de almacenar, a nivel planetario, alrededor de $3{,}4 \cdot 10^{18}$ kJ de energía solar en este proceso.
a) Escriba la ecuación química ajustada para la síntesis de la glucosa a partir de CO_2 y H_2O.
b) Calcule los valores de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 298 K para esa reacción utilizando los datos de la tabla siguiente:

Sustancia	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}O_6(s)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–393,5	–285,8	–1.273,3	0
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	213,2	69,90	212,1	205,0

c) Discuta la espontaneidad de la reacción en función de la temperatura.
d) Las plantas verdes utilizan luz de longitud de onda aproximada de 600 nm para este proceso. Calcule:
d1) La energía de un fotón de la longitud de onda de 600 nm.
d2) $\Delta G°$ para la formación de una molécula de glucosa.
d3) El número de fotones necesarios para obtener una molécula de glucosa.
e) Utilice el valor de $\Delta G°$ para calcular la cantidad, en t, de $CO_2(g)$ fijada anualmente por la fotosíntesis.

(Valencia 2015)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de fotosíntesis de la glucosa es:

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)] - [6\,\Delta_f H°(CO_2) + 6\,\Delta_f H°(H_2O)] =$$
$$= \left(1\text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-1.273{,}3\text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6}\right) - \left(6\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(6\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 2.803\text{ kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_{2(g)}$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La variación de entropía del proceso se calcula $\Delta S°$ a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = [S°(C_6H_{12}O_6) + 6\,S°(O_2)\,] - [6\,S°(CO_2) + 6\,S°(H_2O)] =$$
$$= \left(1\text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{212{,}1\text{ J}}{\text{K mol } C_6H_{12}O_6}\right) + \left(6\text{ mol } O_2 \cdot \frac{205{,}0\text{ J}}{\text{K mol } O_2}\right) -$$
$$-\left(6\text{ mol } H_2O \cdot \frac{69{,}90\text{ J}}{\text{K mol } H_2O}\right) - \left(6\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}2\text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) = -256{,}5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

La variación de energía de Gibbs del proceso se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

El valor de la energía de Gibbs a 25° C es:

$$\Delta G° = (2.803\text{ kJ mol}^{-1}) - \left((25 + 273{,}15)\text{ K} \cdot (-256{,}5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right) = 2.879\text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Se trata de un proceso no espontáneo a 25 °C, ya que, $\Delta G° > 0$.

d1) La energía de un fotón de 600 nm se calcula mediante la ecuación:

$$E = h\,\frac{c}{\lambda}$$

El valor de la energía del fotón de 600 nm es:

$$E = (6{,}626\cdot10^{-34}\text{ J s}) \cdot \frac{2{,}998\cdot10^8\text{ m s}^{-1}}{600\text{ nm}} \cdot \frac{1\text{ nm}}{10^{-9}\text{ m}} = 3{,}31\cdot10^{-19}\text{ J}$$

d2) El valor de la energía de Gibbs para la formación de una molécula de glucosa es:

$$\frac{2.879\text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{1\text{ mol } C_6H_{12}O_6}{6{,}022\cdot10^{23}\text{ moléculas } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{10^3\text{ J}}{1\text{ kJ}} = 4{,}781\cdot10^{-18}\text{ J molécula}^{-1}$$

d3) El número de fotones de 600 nm necesarios para obtener una molécula de glucosa es:

$$\frac{4{,}781\cdot10^{-18}\text{ J molécula}^{-1}}{3{,}31\cdot10^{-19}\text{ J fotón}^{-1}} \approx 15\text{ fotones}$$

e) La cantidad de CO_2 fijada anualmente por las plantas por medio de la fotosíntesis es:

$$\frac{3{,}4\cdot10^{18}\text{ J}}{\text{año}} \cdot \frac{6\text{ mol } CO_2}{2.879\text{ kJ}} \cdot \frac{44{,}0\text{ g } CO_2}{1\text{ mol } CO_2} \cdot \frac{1\text{ t } CO_2}{10^6\text{ g } CO_2} = 3{,}1\cdot10^{11}\,\frac{\text{t } CO_2}{\text{año}}$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 1999 y Cantabria 2014 en los apartados a, b y c).

5.111. En el siniestro del avión F-16 griego ocurrido el 26 de enero de 2015 en la base aérea de Los Llanos (Albacete), los derrames de hidracina dificultaron el rescate de los militares fallecidos. La hidracina, N_2H_4, es un combustible líquido tóxico que se emplea para la propulsión de cohetes y misiles, que también usan los F-16 como propulsor de emergencia, y que a consecuencia del accidente quedó esparcida en la pista y alrededores. Cuando se emplea como combustible, la hidracina líquida se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno líquido para producir nitrógeno molecular y agua líquida, liberándose 643 kJ por cada mol de hidracina consumida.
a) Formule y ajuste la reacción química del proceso.
b) ¿Cuántos litros de nitrógeno, medidos a 20 °C y 50 mmHg, se producirán si reaccionan 128 g de hidracina?
c) ¿Qué cantidad de energía se liberará en el proceso?
d) Con los datos adjuntos, calcule la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}) $H_2O_2(l) = -187{,}8$; $H_2O(g) = -241{,}8$).

(Murcia 2015)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la hidracina es:

$$N_2H_4(l) + 2\ H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -643\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) Relacionando N_2H_4 con N_2:

$$128\ \text{g}\ N_2H_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2H_4}{32{,}0\ \text{g}\ N_2H_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2}{1\ \text{mol}\ N_2H_4} = 4{,}00\ \text{mol}\ N_2$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$V = \frac{4{,}00\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{50\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 1{,}46 \cdot 10^3\ \text{L}\ N_2$$

c) Relacionando la cantidad de N_2H_4 con la entalpía de la reacción se obtiene el calor liberado en el proceso:

$$128\ \text{g}\ N_2H_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2H_4}{32{,}0\ \text{g}\ N_2H_4} \cdot \frac{-643\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ N_2H_4} = -2{,}57 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

d) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(H_2O)] - [2\ \Delta_f H°(H_2O_2) + \Delta_f H°(N_2H_4)]$$

$$\left(1\ \text{mol}\ N_2H_4 \cdot \frac{-643\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2H_4}\right) = \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(2\ \text{mol}\ H_2O_2 \cdot \frac{-187{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O_2}\right) - \Delta_f H°(N_2H_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(N_2H_4) = 51{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $N_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.112. Una pieza de metal de 83 g se sumerje en aire líquido a –180 °C. Luego se introduce en una vasija de 50 g de masa y calor específico 0,20 cal g^{-1} K^{-1}, que contiene 100 g de agua a 10 °C. Entonces se forman 5,0 g de hielo. ¿Cuál es el calor específico del metal?
(Dato. Calor latente de fusión del hielo = 80 cal g^{-1}).

(Extremadura 2015)

Consideraciones previas:

- El proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$
- El metal X se encuentra a la temperatura del aire líquido
- El agua y la vasija se encuentran a la misma temperatura

▪ El calor latente de condensación del hielo es el mismo que el de fusión pero con signo opuesto

Se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{X}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{v}} + Q_{\text{h}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{X}} = \text{calor absorbido por el metal X} \\ Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor cedido por el agua} \\ Q_{\text{v}} = \text{calor cedido por la vasija} \\ Q_{\text{h}} = \text{calor cedido en la formación del hielo} \end{cases}$$

donde:

$$m_{\text{X}}\, C_{\text{X}}\, (T_{\text{eq}} - T_{\text{X}}) + m_{\text{H}_2\text{O}}\, C_{\text{H}_2\text{O}}\, (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O}}) + m_{\text{v}}\, C_{\text{v}}\, (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O}}) + m_{\text{h}}\, L_{\text{condensación}} = 0$$

Sustituyendo:

$$[83\ \text{g} \cdot C_{\text{X}} \cdot (0 - (-180))\ \text{K}] + [100\ \text{g} \cdot (1{,}0\ \text{cal g}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (0 - 10)\ \text{K}] +$$
$$+ [50\ \text{g} \cdot (0{,}20\ \text{cal g}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (0 - 10)\ \text{K}] + [5{,}0\ \text{g} \cdot (-80\ \text{cal g}^{-1})] = 0$$

Se obtiene que el calor específico del metal es, $C_{\text{X}} = 0{,}10\ \text{cal g}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

5.113. La reacción entre el aluminio en polvo y el óxido de hierro(III), iniciada con una fuente de calor, produce una reacción exotérmica conocida como aluminotermia o reacción termita. Esta reacción fue patentada por Hans Goldschmidt en 1895 y la primera aplicación comercial fue soldar tramos de vías ferroviarias en Essen (Alemania) en 1899. Sabiendo que $\Delta_{\text{f}}H°$ del óxido de hierro(III) es –822 kJ mol^{-1} y la del óxido de aluminio es –1.676 kJ mol^{-1}.
a) Ajuste la la ecuación global de reacción sabiendo que es un proceso redox.
b) La variación de entalpía generada en la reacción.
c) Si se hacen reaccionar 40,5 g de Al con 145 g de óxido de hierro(III), ¿cuál es la variación de entalpía en las condiciones de la reacción?
d) ¿Cuántos gramos de hierro se obtendrán si el rendimiento de la reacción es del 82,0 %?

(Castilla-La Mancha 2016)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de la termita es:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\ \text{Al}(\text{s}) \rightarrow 2\ \text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_{\text{p}}\, \Delta_{\text{f}}H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_{\text{r}}\, \Delta_{\text{f}}H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_{\text{f}}H°(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_{\text{f}}H°(\text{Fe}_2\text{O}_3) =$$
$$= \left(1\ \text{mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1\,676\ \text{kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}\right) - \left(1\ \text{mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-822\ \text{kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}\right) = -854\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_{\text{f}}H°$ del Al(s) y Fe(s) ya que, por convenio, estos valores son nulos.

c) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante.

Las cantidades de cada uno de ellos son

$$\left.\begin{aligned} 40{,}5\ \text{g Al} \cdot \frac{1\ \text{mol Al}}{27{,}0\ \text{g Al}} &= 1{,}50\ \text{mol Al} \\ 145\ \text{g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}_2\text{O}_3}{159{,}6\ \text{g Fe}_2\text{O}_3} &= 0{,}908\ \text{mol Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad \frac{1{,}50\ \text{mol Al}}{0{,}908\ \text{mol Fe}_2\text{O}_3} = 1{,}65$$

Como se observa, la relación molar es menor que 2, lo cual quiere decir que sobra Fe_2O_3, por lo que se gasta todo el Al que es el reactivo limitante y que determina la cantidad de calor generado y Fe obtenido.

$$1{,}50\ \text{mol Al} \cdot \frac{-854\ \text{kJ}}{2\ \text{mol Al}} = -641\ \text{kJ}$$

d) La cantidad de hierro obtenido considerando un rendimiento del proceso del 82,0 % es:

$$1{,}50\ \text{mol Al} \cdot \frac{2\ \text{mol Fe}}{2\ \text{mol Al}} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} \cdot \frac{82{,}0\ \text{g Fe (real)}}{100\ \text{g Fe (teórico)}} = 68{,}6\ \text{g Fe}$$

5.114. Nuestro hermano pequeño nos llama urgentemente. Se ha asustado porque al abrir un armario se le ha derramado accidentalemente, dentro de un cubo con 2,5 L de agua, una botella completa (500 mL) que según su propia descripción huele muy raro. Al observar la botella comprobamos que lo que aparece en la etiqueta es "agua fuerte–salfumant". Miramos dentro del armario y encontramos un desatascador de tuberías. Tranquilizamos al pequeño y le decimos que nuestros conocimientos de química nos van a dar la solución para que ho haya ningún problema. También le advertimos que la disolución que va a quedar en el cubo va a cambiar de temperatura. Determine:
a) ¿Qué volumen de disolución de desatascador se debe añadir para neutralizar el ácido derramado en el cubo?
b) ¿Cuál es el cambio de temperatura que experimenta la disolución formada en el cubo?
(Datos. Botella de salfumant = 500 mL de HCl al 20,0 % en peso y densidad 1,12 g mL^{-1}.
Botella de desatascador = 2,0 L de disolución preparados con 300 g de NaOH sólido.
Contenido inicial de agua en el cubo = 2,5 L.
Entalpía de la reacción de neutralización = –13,68 kcal mol^{-1}.
Densidad de la disolución resultante = 1,1 g mL^{-1}.
Aproximación: se necesita 1,0 cal para aumentar 1 °C la temperatura de un g de disolución).

(Murcia 2016)

a) La cantidad de HCl que ha caído al cubo y debe ser neutralizada es:

$$500\ \text{mL salfumant} \cdot \frac{1{,}12\ \text{g salfumant}}{1\ \text{mL salfumant}} \cdot \frac{20{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g salfumant}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 3{,}07\ \text{mol HCl}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionado HCl con NaOH y desatascador:

$$3{,}07\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{2{,}0\ \text{L desatascador}}{300\ \text{g NaOH}} = 0{,}82\ \text{L desatascador}$$

b) Suponiendo volúmenes aditivos el volumen total de mezcla en el cubo es:

$$2{,}5\ \text{L agua} \cdot \frac{10^3\ \text{mL agua}}{1\ \text{L agua}} + 500\ \text{mL salfumant} + 0{,}82\ \text{L desat.} \cdot \frac{10^3\ \text{mL desat.}}{1\ \text{L desat.}} = 3{,}8 \cdot 10^3\ \text{mL mezcla}$$

La masa que corresponde a la misma es:

$$3{,}8 \cdot 10^3\ \text{mL mezcla} \cdot \frac{1{,}1\ \text{g mezcla}}{1\ \text{mL mezcla}} = 4{,}2 \cdot 10^3\ \text{g mezcla}$$

Considerando que el cubo se comporta como un sistema aislado se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{mezcla}} + Q_{\text{reacción}} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{mezcla}} = \text{calor absorbido por la mezcla} = m\ C\ \Delta T \\ Q_{\text{reacción}} = \text{calor desprendido por la reacción} = n\ \Delta H \end{cases}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene que la variación de temperatura de la mezcla es:

$$\left[\left(4{,}2 \cdot 10^3\ \text{g mezcla}\right) \cdot \left(1{,}0\ \text{cal g}^{-1}\ \text{°C}^{-1}\right) \cdot \Delta T\right] + \left(-42{,}0\ \text{kcal}\right) \cdot \frac{10^3\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta T = 10{,}0\ \text{°C}$$

5.115. La respiración celular es un conjunto de reacciones metabólicas que convierte la energía almacenada en las moléculas de alimento en energía útil para otros procesos biológicos que mantienen la vida. Aunque la glucosa no sea la única molécula orgánica oxidada por las células, la reacción global del proceso respiratorio puede ser simplificada mediante la siguiente ecuación:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \text{(I)}$$

Cuando se realiza un ejercicio intenso, la concentración de oxígeno disminuye drásticamente en el músculo. Por este motivo, la glucosa se metaboliza en forma anaeróbica (en ausencia de O_2), generando ácido láctico y liberando una cierta cantidad de energía:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_3H_6O_3(s) \qquad \text{(II)}$$

a) Calcule la energía que se libera (por g de glucosa) en el el metabolismo aeróbico (I).
b) Calcule la energía que se libera en el músculo (por g de glucosa) en el metabolismo anaeróbico (II).
c) Razone cuál de los dos procesos es más eficiente desde el punto de vista de obtención de energía.
d) Calcule la cantidad de O_2 necesario (en moles) para metabolizar 45,0 g de glucosa en condiciones aeróbicas.
e) Si el aire que se respira contiene un 20,0 % *V*/*V* de O_2 y la capacidad pulmonar de un individuo promedio es 4,50 L, calcule cuántos ciclos de respiración (inhalación y exhalación) serán necesarios como mínimo para satisfacer las demandas de oxígeno requeridas para metabolizar los 45,0 g de glucosa. Tenga en cuenta que la temperatura corporal promedio es 36,5 °C y la presión es la atmosférica.
(Datos. Entalpías de combustión a la temperatura corporal: $\Delta_c H$ (kJ mol^{-1}): $C_6H_{12}O_6$ = –2.872; $C_3H_6O_3$ = –1.377).

(Valencia 2016)

a) Relacionando la cantidad de glucosa con su entalpía de combustión:

$$1{,}000\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{-2.872\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = -15{,}96\ \text{kJ}$$

b) Para calcular la cantidad de energía liberada es preciso determinar previamente la variación de entalpía correspondiente a la reacción II.

La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta_c H = -2.872\ \text{kJ mol}^{-1}$$

y la ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del ácido láctico es:

$$C_3H_6O_3(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta_c H = -1.377\ \text{kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (-2.872\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ [3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow C_3H_6O_3(s) + 3\ O_2(g)] \qquad \Delta H = 2\ \text{mol} \cdot (+1.377\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_3H_6O_3(s) \qquad \Delta H = -118{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la cantidad de glucosa con la entalpía de reacción:

$$1{,}000\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{-118{,}0\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = -0{,}6556\ \text{kJ}$$

c) Comparando las entalpías de reacción de ambos procesos, el proceso aérobico es más eficiente ya que proporciona mayor cantidad de energía.

d) Relacionando la cantidad de glucosa con la de O_2:

$$45{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{6\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = 1{,}50\ \text{mol}\ O_2$$

e) Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el aire consumido en la combustión de esa cantidad de glucosa:

$$V = \frac{(1{,}50\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (36{,}5 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{100\ \text{L aire}}{20{,}0\ \text{L O}_2} = 190\ \text{L aire}$$

Relacionando el volumen total de aire con el correspondiente a una inhalación se obtiene el número de ciclos necesarios para suministrar esa cantidad de aire:

$$190\ \text{L aire} \cdot \frac{1\ \text{ciclo}}{4{,}50\ \text{L aire}} \approx 43\ \text{ciclos}$$

5.116. En la película GoldenEye (1995), Bond debe colocar unos explosivos sobre unos tanques de gas con el fin de destruir un centro de producción de armas químicas. Para ello contacta con sus superiores del MI-6 que le dicen que debe provocar una explosión en la que se desprenda una energía en forma de calor de 10 MJ, cantidad necesaria para la destrucción completa de un tanque de gas tóxico.
a) Si Bond dispone de dos explosivos clásicos, trinitrotolueno (TNT), $C_7H_5N_3O_6$, y nitroglicerina (NITRO), $C_3H_5N_3O_9$, ¿cuál de ambos debe detonar para conseguir la cantidad de calor estipulada si debe emplear la menor masa posible de explosivo?
Datos. Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de explosión del TNT y nitroglicerina son, respectivamente:

$$2\ C_7H_5N_3O_6(s) \rightarrow 7\ C\ (s) + 7\ CO\ (g) + 3\ N_2(g) + 5\ H_2O(g)$$
$$4\ C_3H_5N_3O_9(l) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) + 6\ N_2(g) + O_2(g)$$

Entalpías de formación a 25 °C, $\Delta_f H°$ = (kJ mol^{-1}): CO(g) = –110,5; H_2O(g) = –241,8; CO_2(g) = –393,5; TNT(s) = –66,5; nitroglicerina (l) = –370,0.
b) Si Bond coloca el explosivo seleccionado en el interior de una caja metálica hermética de 200 x 50 x 50 cm que se encuentra a 25 °C y 1 atm y sabiendo que después de la explosión la temperatura se eleva hasta los 5.000 °C, ¿qué aumento de presión se produce debido a los gases formados en la reacción?

(Valencia 2016)

a) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Para el TNT:

$$\Delta_r H° = [5\ \Delta_f H°\ (H_2O) + 7\ \Delta_f H°\ (CO] - \Delta_f H°\ (\text{TNT})$$
$$= \left(5\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 7\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(2\ \text{mol TNT} \cdot \frac{-66{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol TNT}}\right) = -1{,}85 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

▪ Para la NITRO:

$$\Delta_r H° = [10\ \Delta_f H°\ (H_2O) + 12\ \Delta_f H°\ (CO_2)] - \Delta_f H°\ (\text{NITRO})$$
$$= \left(10\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 12\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(4\ \text{mol NITRO} \cdot \frac{-370{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol NITRO}}\right) = -5{,}66 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

No se tienen en cuenta las entalpías de formación del N_2 y O_2 ya que, por convenio sus valores son nulos.

Relacionando el calor necesario y $\Delta_r H°$ de cada sustancia:

▪ <u>Para el TNT</u>:

$$-10\ \text{MJ} \cdot \frac{10^3\ \text{kJ}}{1\ \text{MJ}} \cdot \frac{2\ \text{mol TNT}}{-1{,}85 \cdot 10^3\ \text{kJ}} \cdot \frac{227\ \text{g TNT}}{1\ \text{mol TNT}} \cdot \frac{1\ \text{kg TNT}}{10^3\ \text{g TNT}} = 2{,}45\ \text{kg TNT}$$

▪ <u>Para la NITRO</u>:

$$-10\ \text{MJ} \cdot \frac{10^3\ \text{kJ}}{1\ \text{MJ}} \cdot \frac{4\ \text{mol NITRO}}{-5{,}66 \cdot 10^3\ \text{kJ}} \cdot \frac{227\ \text{g NITRO}}{1\ \text{mol NITRO}} \cdot \frac{1\ \text{kg NITRO}}{10^3\ \text{g NITRO}} = 1{,}60\ \text{kg NITRO}$$

El explosivo a utilizar es la nitroglicerina (NITRO).

b) El volumen del habitáculo es:

$$V = (200\ \text{cm})\cdot(50\ \text{cm})\cdot(50\ \text{cm})\cdot\frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} = 500\ \text{L}$$

Relacionando el explosivo, nitroglicerina, y los gases producidos:

$$1{,}60\ \text{kg NITRO}\cdot\frac{10^3\ \text{g NITRO}}{1\ \text{kg NITRO}}\cdot\frac{1\ \text{mol NITRO}}{227\ \text{g NITRO}}\ \frac{29\ \text{mol gas}}{4\ \text{mol NITRO}} = 51{,}1\ \text{mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por el gas es:

$$p = \frac{51{,}1\ \text{mol}\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(5.000 + 273{,}15)\ \text{K}}{500\ \text{L}} = 44{,}2\ \text{atm}$$

El aumento de la presión en habitáculo es:

$$\Delta p = (44{,}2 - 1)\ \text{atm} = 43{,}2\ \text{atm}$$

5.117. Cuando en una bomba calorimétrica se queman 0,2530 g de acetona (propanona líquida), se observa una elevación de la temperatura en la bomba de 12,5 °C a 14,6 °C. Si la capacidad calorífica total de la bomba es de 2.815 J K^{-1}, determine:
a) El calor de combustión de la bomba en J g^{-1}.
b) El calor de combustión estándar de la acetona a presión constante.
c) El calor de formación estándar de la acetona a presión constante.
(Datos. $\Delta_f H°$ = (kJ mol^{-1}): $H_2O(l)$ = –285,8; $CO_2(g)$ = –393,5).

(Extremadura 2016)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión de la acetona es:

$$C_3H_6O(l) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Considerando que el calorímetro es un sistema aislado, en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q_V = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_V = \text{calor desprendido en la combustión a } V \text{ cte} \end{cases}$$

$$(k_{\text{cal}}\ \Delta T) + Q_V = 0$$

El calor desprendido en la combustión de la muestra es:

$$Q_V = -\frac{2.815\ \text{J K}^{-1}}{0{,}2530\ \text{g C}_3\text{H}_6\text{O}}\cdot(14{,}6 - 12{,}5)\ \text{K} = -2{,}337\cdot10^4\ \text{J g}^{-1}$$

b) Expresando este valor en kJ mol^{-1}:

$$Q_V = \Delta U = \frac{-2{,}337\cdot10^4\ \text{J}}{\text{g C}_3\text{H}_6\text{O}}\cdot\frac{58{,}0\ \text{g C}_3\text{H}_6\text{O}}{1\ \text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -1.355{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La relación entre el calor molar a presión constante (ΔH) y el calor molar a volumen constante (ΔU) viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Siendo, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos = 7 – 4 = –1

Para la combustión de un mol de acetona:

$$\Delta H = (-1.355{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) + [(-1)\cdot(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -1.358\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) A partir de la combustión de un mol de $CH_3COCH_3(l)$ se obtiene su entalpía de formación.

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [3\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(CH_3COCH_3)$$

$$-1.358\ \text{kJ} = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(CH_3COCH_3)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(CH_3COCH_3(l)) = -679{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

5.118. La botella de combustible de un soplete se carga con el H_2 producido en la reacción de 3.400 mL de HCl 12,0 M con 5,00 kg de granalla de zinc de una riqueza en peso del 37,0 %.
a) Determine el tiempo que podrá funcionar el soplete sabiendo que la velocidad de combustión del H_2 es de 5.000 $cm^3\ min^{-1}$ a 1 atm y 25 °C.
b) ¿Qué cantidad de calor se ha producido en la combustión del H_2?
c) Calcule la variación de energía de Gibbs en condiciones normales del proceso de formación de agua a partir de sus elementos constituyentes.
(Datos. $\Delta_f H°$ $H_2O(g)$ −241,9 kJ mol^{-1}; $\Delta S°$ $H_2O(g)$ = 188,7 J mol^{-1} K^{-1}).

(Murcia 2017)

a) La ecuación química correspondiente a la obtención del H_2 a partir de Zn y HCl es:

$$2\ HCl(aq) + Zn(s) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{l} 3.400\ \text{mL HCl 12,0 M} \cdot \dfrac{1\ \text{L HCl 12,0 M}}{10^3\ \text{mL HCl 12,0 M}} \cdot \dfrac{12{,}0\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 12,0 M}} = 40{,}8\ \text{mol HCl} \\ 5{,}00\ \text{kg Zn 37,0 \%} \cdot \dfrac{10^3\ \text{g Zn 37,0 \%}}{1\ \text{kg Zn 37,0 \%}} \cdot \dfrac{37{,}0\ \text{g Zn}}{100\ \text{g Zn 37,0 \%}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} = 28{,}3\ \text{mol Zn} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{40{,}8\ \text{mol HCl}}{28{,}3\ \text{mol Zn}} = 1{,}4$$

Como la relación molar es menor que 2 quiere decir que sobra Zn, por lo que HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de H_2 formada:

$$40{,}8\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2}{2\ \text{mol HCl}} = 20{,}4\ \text{mol}\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el H_2 es:

$$V = \frac{(20{,}4\ \text{mol}\ H_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 499\ \text{L}\ H_2$$

Relacionando el volumen de H_2 con el caudal que consume el soplete:

$$\frac{499\ \text{L}\ H_2}{5.000\ \text{mL}\ H_2\ \text{min}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}\ H_2}{1\ \text{L}\ H_2} = 99{,}8\ \text{min}$$

b) Relacionando la cantidad de H_2 con la entalpía de formación del $H_2O(g)$, que es la misma que la entalpía de combustión del $H_2(g)$:

$$20{,}4\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ H_2} = -4{,}93 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de formación de $H_2O(g)$ es:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

La energía de Gibbs se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de la energía de Gibbs a 273,15 K es:

$$\Delta G° = (-241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(188{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -293{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(Los datos aportados para resolver este apartado son insuficientes ya que considera que la entropía molar del $H_2O(g)$ coincide con la ΔS para la reacción de formación).

5.119. La comida es el combustible que utilizamos para mantener nuestra temperatura corporal y demás funciones fisiológicas, además de proporcionar la energía necesaria para el movimiento. El consumo energético diario en un adulto sano es alrededor de 36,0 kcal por kg de peso. (1 kcal = 4,18 kJ). Si se consume más comida de la necesaria, el exceso se almacena en forma de grasa (1 kg de grasas almacena unos 36.000 kJ).
a) Si su peso fuese 65,0 kg, calcule cuantos kilos engordaría en un año si comiera cada día el doble de lo que necesita.
b) El ejercicio es ideal para mejorar el tono muscular y fundamental como un hábito saludable. También aumenta el consumo energético. Así, una hora de marcha a paso vivo por un terreno llano consume unos 580 kJ. Calcule los km que debería andar cada día para evitar la acumulación de grasa en el supuesto del apartado a).
c) Imagine que en vez de comida usted pudiera utilizar gas butano como combustible. Escriba la reacción de combustión y determine cual sería el consumo en gramos y en litros de gas, medido a 1 atm y 36,5 °C, si consume solo lo que necesita. ($\Delta_r H° = -2.658$ kJ mol^{-1}).

(Murcia 2018)

a) La cantidad de energía necesaria cada día para un individuo de 65 kg es:

$$36{,}0\ \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{día}} \cdot 65{,}0\ \text{kg} \cdot \frac{4{,}18\ \text{kJ}}{1\ \text{kcal}} = 9{,}78 \cdot 10^3\ \text{kJ/día}$$

Considerando que esa misma cantidad de energía diaria se consume en exceso y relacionando esa cantidad con la grasa que se puede acumular a partir de ella en un año:

$$9{,}78 \cdot 10^3\ \frac{\text{kJ}}{\text{día}} \cdot \frac{365\ \text{día}}{1\ \text{año}} \cdot \frac{1\ \text{kg grasa}}{36.000\ \text{kJ}} = 99{,}2\ \text{kg grasa/año}$$

b) Relacionando la cantidad de energía diaria en exceso con la que se consume durante la marcha:

$$\frac{9{,}78 \cdot 10^3\ \text{kJ}}{580\ \text{kJ h}^{-1}} = 16{,}8\ \text{h}$$

c) La ecuación química correspondiente a la combustión del butano, C_4H_{10}, es:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

Relacionando la cantidad de energía diaria en exceso con la que produce la combustión del C_4H_{10}:

$$-9{,}78 \cdot 10^3\ \text{kJ} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{-2.658\ \text{kJ}} = 3{,}68\ \text{mol}\ C_4H_{10}$$

La masa correspondiente a esa cantidad de C_4H_{10} es:

$$3{,}68\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{58{,}0\ \text{g}\ C_4H_{10}}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = 213\ \text{g}\ C_4H_{10}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen correspondiente a esa cantidad de C_4H_{10} es:

$$V = \frac{(3{,}68\ \text{mol}\ C_4H_{10}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (36{,}5 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 93{,}4\ \text{L}\ C_4H_{10}$$

5.120. Los organismos invertebrados Riftia pachyptila también conocidos como gusanos de tubo gigantes fueron descubiertos en 1977 por el sumergible Alvin en la dorsal de las islas Galápagos a profundidades de entre 2.000 y 4.000 metros. En estas condiciones extremas de altas temperaturas y grandes concentraciones de sulfuro, dada la proximidad a las fumarolas del Océano Pacífico, estos individuos del reino animal prosperan debido a sus adaptaciones bioquímicas, que les permiten vivir en ausencia total de luz solar, y por medio de mecanismos de simbiosis con cierta familia de bacterias.

Aunque el mecanismo por el cual se nutren, la quimiosíntesis, es relativamente complejo, su estudio resultó tremendamente importante, dado que este tipo de metabolismo podría soportar la hipótesis de existencia de vida en la superficie de Marte o en Europa, una de las lunas de Júpiter.

Al igual que en la fotosíntesis ($CO_2 + H_2O$ (+ luz + clorofila) → $C_6H_{12}O_6 + O_2$, sin ajustar), en la quimiosíntesis se fija dióxido de carbono, inorgánico, transformándolo en materia orgánica (azúcares). La diferencia entre ambas es que, en la fotosíntesis, los organismos emplean luz como fuente de energía para esta fijación, mientras que en la quimiosíntesis la fuente de energía es el abundante sulfuro de hidrógeno, a través de la siguiente ecuación química no ajustada:

$$H_2S + CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + H_2O + S(s) \qquad (1)$$

en la que se genera azufre, en lugar del oxígeno producido durante la fotosíntesis.

a) Ajuste las reacciones de quimiosíntesis y de fotosíntesis.

b) Se quiere determinar el consumo calórico de una colonia constante de, aproximadamente, un millón de individuos de dichos gusanos, para tener datos detallados sobre su metabolismo. Si se sabe que el aporte energético de un gramo de azúcar, $C_6H_{12}O_6$, es de, aproximadamente, 3,75 cal y la cantidad de azufre sólido formado en las cercanías de la fumarola donde se encuentra la colonia se ha determinado que es de 1,00 t/año, ¿cuál es el consumo calórico diario de cada individuo de la colonia?

c) ¿Cuánto carbono, en forma de CO_2, es capaz de fijar dicha colonia al año?

d) Se sabe que los gusanos de tubo gigante únicamente habitan zonas abisales con altas concentraciones de ácido sulfhídrico (sulfuro de hidrógeno disuelto en agua). Se ha estimado que la concentración de dicho ácido en las cercanías de las fumarolas decrece geométricamente según la siguiente función:

$$y = 300 - 10x^2 \qquad (2)$$

donde y representa la concentración de H_2S, en μg/L, y x representa la distancia ascendente desde el fondo marino, en km. ¿Cuál es la concentración mínima de ácido sulfhídrico para soportar este tipo de vida marina, si se sabe que dichos individuos pueden encontrarse a distancias de hasta 2.000 m por encima de la zona abisal?

e) Se quiere comparar la eficiencia de la fotosíntesis ($\Delta_r H°$ = 2.803,90 kJ/mol $C_6H_{12}O_6$) y de la quimiosíntesis en términos de entalpías de reacción. ¿Cuál de ellas necesita mayor aporte energético para producir cantidades equivalentes de materia orgánica? Explique detalladamente las aproximaciones realizadas.

Sustancia	S(s)	O_2(g)	CO_2 (g)	H_2S(g)	H_2O(l)
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	0	0	−393,51	−20,15	−285,83

(País Vasco 2018)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de quimiosíntesis:

$$12\ H_2S + 6\ CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2O + 12\ S$$

b) Relacionando la cantidad de S formado en un año con la cantidad de $C_6H_{12}O_6$:

$$\frac{1{,}00\ \text{t S}}{\text{colonia}} \cdot \frac{1\ \text{colonia}}{10^6\ \text{gusanos}} \cdot \frac{10^6\ \text{g S}}{1\ \text{t S}} \cdot \frac{1\ \text{mol S}}{32{,}1\ \text{g S}} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_6H_{12}O_6}{12\ \text{mol S}} \cdot \frac{180{,}0\ \text{g } C_6H_{12}O_6}{1\ \text{mol } C_6H_{12}O_6} = \frac{0{,}467\ \text{g } C_6H_{12}O_6}{\text{gusano}}$$

Relacionando la cantidad de $C_6H_{12}O_6$ con el consumo de calor:

$$\frac{0{,}467\ \text{g } C_6H_{12}O_6}{\text{gusano}} \cdot \frac{3{,}75\ \text{cal}}{1\ \text{g } C_6H_{12}O_6} = 1{,}75\ \text{cal/gusano}$$

c) Relacionando la cantidad de S formado por la colonia en un año con la cantidad de CO_2:

$$1{,}00\ \text{t S} \cdot \frac{10^6\ \text{g S}}{1\ \text{t S}} \cdot \frac{1\ \text{mol S}}{32{,}1\ \text{g S}} \cdot \frac{6\ \text{mol } CO_2}{12\ \text{mol S}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g } CO_2}{1\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{1\ \text{t } CO_2}{10^6\ \text{g } CO_2} = 0{,}685\ \text{t } CO_2$$

d) La concentración de H_2S a 2 km del fondo calculada de acuerdo con la ecuación propuesta es:

$$y = 300 - 10 \cdot 2^2 = 260\ \mu g/L$$

e) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de H_2S y H_2O y fotosíntesis, son, respectivamente:

$$S(s) + H_2(g) \rightarrow H_2S(g) \qquad \Delta_f H° = -20{,}15\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_f H° = -285{,}83\ kJ\ mol^{-1}$$

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \qquad \Delta_{foto} H° = 2.803{,}90\ kJ\ mol^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$12\ H_2S(g) \rightarrow 12\ S(s) + 12\ H_2(g) \qquad \Delta H° = 12\ mol \cdot 20{,}15\ kJ\ mol^{-1})$$

$$12\ H_2(g) + 6\ O_2(g) \rightarrow 12\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 12\ mol \cdot (-285{,}83\ kJ\ mol^{-1})$$

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \qquad \Delta_{foto} H° = 2.803{,}90\ kJ\ mol^{-1}$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$12\ H_2S(g) + 6\ CO_2(g) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ H_2O(l) + 12\ S(s) \qquad \Delta_{quimio} H° = -384{,}3\ kJ\ mol^{-1}$$

No tiene sentido comparar la eficiencia energética de la fotosíntesis con la quimiosíntesis, ya que mientras el primero es un proceso endotérmico, el segundo es exotérmico.

En lo que se refiere a aproximaciones:

▪ Las entalpías están referidas a 1 bar de presión y a esas profundidades la presión es mucho más elevada, aproximadamente, aumenta 1 bar por cada 10 m de profundidad.

▪ Las entalpías están referidas a una temperatura de 298,15 K y a esas profundidades la temperatura está próxima a los 4 °C.

▪ El valor cero para la entalpía de un elemento se le asigna a su forma más estable en condiciones estándar, que en caso del azufre sólido es el S rómbico que está en forma de moléculas, S_8, igual que ocurre con las moléculas de los elementos H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2 y P_4.

5.121. A principios de 2018, una conocida compañía de gas cobra a sus clientes la cantidad de 0,428 € por kg de propano (C_3H_8) consumido. Si se necesitan 7,4 kJ para calentar un mol de agua líquida desde 10 °C hasta 55 °C, calcule cuánto le costará a un cliente calentar un vaso de agua de 200 cm^3 en ese mismo rango de temperatura.
(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): $CO_2(g)$ = –393,5; $H_2O(g)$ = –241,8; $C_3H_8(g)$ = –103,9).

(Sevilla 2018)

La reacción de combustión del propano es:

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

La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_3H_8) =$$

$$= \left(4\ mol\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ kJ}{mol\ H_2O}\right) + \left(3\ mol\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ kJ}{mol\ CO_2}\right) - \left(1\ mol\ C_3H_8 \cdot \frac{-103{,}9\ kJ}{mol\ C_3H_8}\right) = -2.044\ kJ\ mol^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Considerando que la densidad del agua es 1,00 g cm^{-3}, a cantidad de energía necesaria para calentar el agua del vaso es:

$$200\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{7{,}40\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 8{,}22\ \text{kJ}$$

Relacionando esta cantidad de calor con el precio del propano:

$$8{,}22\ \text{kJ} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_3\text{H}_8}{2.044\ \text{kJ}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g C}_3\text{H}_8}{1\ \text{mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{1\ \text{kg C}_3\text{H}_8}{10^3\ \text{g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{0{,}428\ €\ \text{C}_3\text{H}_8}{1\ \text{kg C}_3\text{H}_8} = 7{,}58 \cdot 10^{-4}\ €$$

5.122. La siguiente tabla recoge los valores de constante de equilibrio obtenidos a distintas temperaturas para un determinado proceso de esterificación:

***T*/ °C**	**20**	**22**	**25**	**28**	**30**	**35**
K	**118**	**111**	**101**	**92**	**87**	**80**

Haciendo uso de estos datos, calcule los parámetros termodinámicos Δ*G*°, Δ*H*° y Δ*S*° de dicho proceso a la temperatura de 33 °C.

(Sevilla 2018)

La relación entre los valores de $\Delta G°$ y $\Delta H°$ de un proceso viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Por otra parte en el equilibrio se cumple que:

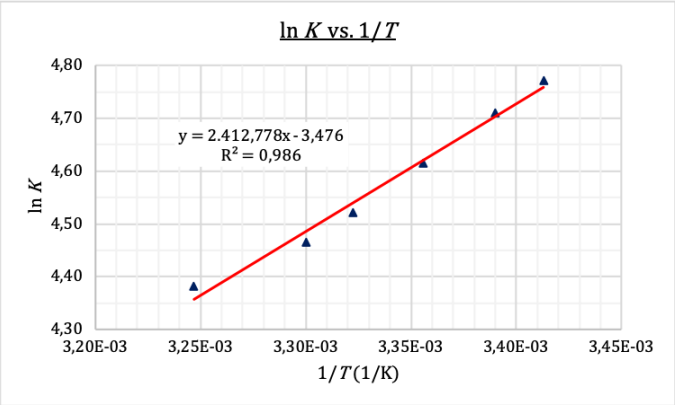
$$\Delta G° = -RT \ln K$$

Combinando ambas expresiones se obtiene que:

$$\ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

Representando $\ln K$ frente a $1/T$ se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a $-\Delta H°/R$ y cuya ordenada en el origen es $\Delta S°/R$ que permiten obtener, respectivamente los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ del proceso.

T^{-1} / K^{-1}	$3{,}41 \cdot 10^{-3}$	$3{,}39 \cdot 10^{-3}$	$3{,}36 \cdot 10^{-3}$	$3{,}32 \cdot 10^{-3}$	$3{,}30 \cdot 10^{-3}$	$3{,}25 \cdot 10^{-3}$
$\ln K$	4,77	4,71	4,62	4,52	4,47	4,38



El valor de $\Delta H°$ a 33 °C es:

$$\Delta H° = -(2.413\ \text{K}^{-1}) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = -20{,}06\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El valor de $\Delta S°$ a 33 °C es:

$$\Delta S° = (-3{,}476) \cdot (8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = -28{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 33 °C es:

$$\Delta G° = (-20{,}06\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(-28{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (33+273{,}15)\ \text{K} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -11{,}22\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.123. Las bolsas "airbag" de los automóviles se inflan con el dinitrógeno. Parte de este gas se produce a partir de la descomposición de la azida de sodio, NaN_3, según la ecuación química:

$$2\ NaN_3(s) \rightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g) \qquad (1)$$

Uno de los problemas de esta reacción tiene que ver con la formación de sodio, un metal muy reactivo y que podría producir quemaduras en los conductores, sobre todo si entrara en contacto con los ojos. Para evitar ese inconveniente se provoca la reacción del sodio con nitrato de potasio:

$$10\ Na(s) + 2\ KNO_3(s) \rightarrow K_2O(s) + 5\ Na_2O(g) + N_2(g) \qquad (2)$$

Para que los dispositivos de inflado sean seguros, es necesario preparar una mezcla de azida de sodio y de nitrato de potasio que garantice que no queda nada de sodio al final del proceso.

a) Calcule la relación entre las cantidades de azida de sodio y nitrato de potasio, m (NaN_3) / m (KNO_3), que debe tener la mezcla segura utilizada.

b) Calcule la cantidad total (en gramos) de la mezcla que generará suficiente $N_2(g)$ como para llenar una bolsa de 60,0 L de capacidad, medidos a 298 K y 1,00 atm.

c) Calcule cuántos gramos de NaN_3 y cuántos de KNO_3 se han de utilizar para preparar la mezcla del apartado b).

La azida de sodio se prepara comercialmente por reacción entre $N_2O(g)$ y $NaNH_2(s)$, según la ecuación química:

$$N_2O(g) + 2\ NaNH_2(s) \rightarrow NaN_3(s) + NaOH(s) + NH_3(g) \qquad \Delta_r H = 55{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

d) Calcule $\Delta_r H$ para la reacción (1), utilizando los datos termodinámicos suministrados.

Sustancia	$N_2O(g)$	$NaNH_2(s)$	$NaOH(s)$	$NH_3(g)$
Entalpía estándar de formación, $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	+82,0	−123,7	−425,2	−46,1

(Valencia 2018)

a) De acuerdo con las estequiometrías de las reacciones 1 y 2, la relación másica entre NaN_3 y KNO_3 es:

$$\frac{2\ \text{mol NaN}_3}{2\ \text{mol Na}} \cdot \frac{10\ \text{mol Na}}{2\ \text{mol KNO}_3} \cdot \frac{65{,}0\ \text{g NaN}_3}{1\ \text{mol NaN}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol KNO}_3}{101{,}1\ \text{g KNO}_3} = 3{,}21\ \text{g NaN}_3/\text{g KNO}_3$$

b) Relacionando las cantidades de NaN_3 y KNO_3 del apartado anterior con el N_2 producido en ambas reacciones:

$$\left.\begin{array}{l} 3{,}21\ \text{g NaN}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol NaN}_3}{65{,}0\ \text{g NaN}_3} \cdot \dfrac{3\ \text{mol N}_2}{2\ \text{mol NaN}_3} = 0{,}0741\ \text{mol N}_2 \\[2ex] 1{,}00\ \text{g KNO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol KNO}_3}{101{,}1\ \text{g KNO}_3} \cdot \dfrac{1\ \text{mol N}_2}{2\ \text{mol KNO}_3} = 4{,}95 \cdot 10^{-3}\ \text{mol N}_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad 0{,}0790\ \text{mol N}_2$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad de N_2 producido es:

$$n = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot 60{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}} = 2{,}46\ \text{mol N}_2$$

Relacionando esta cantidad de N_2 con la producida por la mezcla sólida explosiva:

$$2{,}46\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{4{,}21\ \text{g mezcla explosiva}}{0{,}0790\ \text{mol N}_2} = 131\ \text{g mezcla explosiva}$$

c) Las masas de cada de cada uno de los reactivos necesarias para preparar esa cantidad de la mezcla explosiva son:

$$131\ \text{g mezcla explosiva} \cdot \frac{3{,}21\ \text{g NaN}_3}{4{,}21\ \text{g mezcla explosiva}} = 99{,}9\ \text{g NaN}_3$$

$$131\ \text{g mezcla explosiva} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g KNO}_3}{4{,}21\ \text{g mezcla explosiva}} = 31{,}1\ \text{g KNO}_3$$

d) La variación de entalpía asociada a un proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(NH_3) + \Delta_f H°(NaOH) + \Delta_f H°(NaN_3) - \Delta_f H°(N_2O) - 2\ \Delta_f H°(NaNH_2)$$

$$\left(1\ \text{mol NaN}_3 \cdot \frac{55{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol NaN}_3}\right) = \left(1\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{-46{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol NH}_3}\right) + \left(1\ \text{mol NaOH} \cdot \frac{-425{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol NaOH}}\right) + \Delta_f H°(NaN_3) -$$

$$-\left(1\ \text{mol N}_2\text{O} \cdot \frac{82{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}}\right) - \left(2\ \text{mol NaNH}_2 \cdot \frac{-123{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol NaNH}_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(NaN_3) = 361{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$.

La entalpía de la reacción 1 es:

$$\Delta H° = -2\ \Delta_f H°(NaN_3) = -2 \cdot \frac{361{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol NaN}_3} = -723{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $N_2(g)$ y del Na(s) ya que, por convenio, ambos son nulos.

5.124. El producto "Nescafé Hot" consiste en una lata que contiene óxido de calcio sólido y una disolución muy diluida de hidróxido de sodio o de potasio. Al apretar un botón se ponen en contacto, desprendiendo la energía necesaria para aumentar 40 °C la temperatura de 210 mL de café que también están incluidos en la lata:
a) Escriba la reacción entre el óxido de calcio y el agua.
b) Las energías estándar de formación del óxido de calcio y del agua son, –635 kJ mol^{-1} y –286 kJ mol^{-1}, respectivamente y la energía estándar de formación del producto de la reacción es –1.003 kJ mol^{-1}. Calcule la variación de entalpía estándar molar de la reacción a).
c) Sabiendo que el calor específico del agua es, C= 4,18 J g^{-1} °C^{-1}, calcule la energía necesaria para elevar 40 °C los 210 mL de disolución.
(Suponga que la disolución de café se comporta como agua, densidad = 1,00 g mL^{-1}).

(Murcia 2019)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre óxido de calcio y agua es:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(Ca(OH)_2) - [\Delta_f H°(CaO) + \Delta_f H°(H_2O)$$

$$= \left(1\ \text{mol Ca(OH)}_2 \cdot \frac{-1.003\ \text{kJ}}{\text{mol Ca(OH)}_2}\right) - \left(1\ \text{mol CaO} \cdot \frac{-635\ \text{kJ}}{\text{mol CaO}} + 1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) = -82{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Considerando que el calentamiento del café y la lata tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor:

$$Q = m_{H_2O}\ C_{H_2O}\ \Delta T = (210\ \text{mL}) \cdot (1{,}00\ \text{g mL}^{-1}) \cdot (4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ °\text{C}^{-1}) \cdot (40{,}0\ °\text{C}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 35{,}1\ \text{kJ}$$

d) Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de calor necesario para calentar el sistema lata-café se obtiene que cantidad de CaO necesaria para el calentamiento:

$$35{,}1\ \text{kJ} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{82{,}0\ \text{kJ}} \cdot \frac{56{,}1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}} = 24{,}0\ \text{g CaO}$$

5.125. En muchas recetas de galletas se añade hidrogenocarbonato de sodio ($NaHCO_3$, comúnmente denominado "bicarbonato sódico", aditivo alimentario con el código E-500) para que al hornearlas se libere dióxido de carbono. Este gas queda "atrapado" dentro de la galleta y hace que esté más esponjosa. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

a) Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 25 ° C y 1 atm a partir de los datos tabulados siguientes:

	$NaHCO_3(s)$	$Na_2CO_3(s)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–947,7	–1.131,0	–241,8	–393,5
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	102,1	136,0	188,7	213,6

b) ¿Qué temperatura mínima tendrá que alcanzar el horno para que se produzca la liberación de CO_2?

c) Cuando a algunos cocineros se les quema el aceite, vierten hidrogenocarbonato de sodio para sofocar las llamas. Calcule cuánto calor se absorbe (a presión constante) al descomponerse 20,0 g de la sal.

d) En la elaboración industrial de galletas, muchas veces, además de hidrogenocarbonato de sodio, se añade crémor tártaro, $KHC_4H_4O_6$ (E-336), ya que al reaccionar ambos compuestos se desprende CO_2, según la siguiente reacción:

$$KHC_4H_4O_6\ (s) + NaHCO_3(s) \rightarrow KNaC_4H_4O_6(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Para que las galletas queden esponjosas, se necesita que se generen 7,50 L de CO_2 por cada kg de galletas. Además, para que no se altere el sabor no tiene que quedar ningún resto de $NaHCO_3$ pero si un pequeño residuo de crémor tártaro (0,50 % en peso). La cocción se realiza a 240 °C y 0,730 atm durante 35 minutos. ¿Qué masa de bicarbonato de sodio y de crémor tártaro necesitará para preparar 10 kg de galletas?

e) El crémor tártaro comercial se vende en forma de una mezcla que contiene un 20,0 % en peso de $KHC_4H_4O_6$ y el resto de leche. Calcule cuántos gramos de esta forma comercial tendrá que añadir.

f) Si en una de las veces que el pastelero desea preparar 10,0 kg de galletas se olvida de añadir el crémor tártaro, ¿qué diferencia de volumen de CO_2 se producir?

(Valencia 2019)

a) La variación de entalpía de la reacción descomposición térmica del $NaHCO_3$ puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(Na_2CO_3)] - 2\ \Delta_f H°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{-1.131{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{-947{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NaHCO_3}\right) = 129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [S°(H_2O) + S°(CO_2) + S°(Na_2CO_3)] - 2\ S°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{kJ}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{136{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{102{,}1\ \text{J}}{\text{K mol}\ NaHCO_3}\right) = 334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) Se trata de un proceso no espontáneo a 25,0 °C ya que el valor de $\Delta G° > 0$. En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, entonces el valor de ΔG depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de T. Si la temperatura es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S|$ y entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

Considerando que ΔH y ΔS permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 386{,}4\ \text{K} \rightarrow 113{,}3\ °\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea para $T > 113{,}3$ °C y se produce la liberación del CO_2(g).

c) Relacionando la cantidad de $NaHCO_3$ con la entalpía de la reacción se obtiene el calor absorbido:

$$20{,}0\ \text{g NaHCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NaHCO}_3}{84{,}0\ \text{g NaHCO}_3} \cdot \frac{129{,}1\ \text{kJ}}{1\ \text{mol NaHCO}_3} = 30{,}7\ \text{kJ}$$

d) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de CO_2 que se necesita para hinchar la masa es:

$$n = \frac{0{,}730\ \text{atm} \cdot 7{,}50\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}130\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando la cantidad de CO_2 con las galletas:

$$10\ \text{kg galletas} \cdot \frac{0{,}130\ \text{mol CO}_2}{10\ \text{kg galletas}} = 1{,}30\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando esta cantidad de CO_2 con cada una de las sustancias que reaccionan:

$$1{,}30\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol NaHCO}_3}{1{,}30\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g NaHCO}_3}{1\ \text{mol NaHCO}_3} = 109\ \text{g NaHCO}_3$$

$$1{,}30\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6}{1{,}30\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{188{,}1\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6}{1\ \text{mol KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} = 244{,}5\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$$

Considerando que al final del proceso tiene que quedar un 0,50 % de $KHC_4H_4O_6$ sin reaccionar, la masa de este a utilizar es:

$$244{,}5\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{0{,}50\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\ \text{(exceso)}}{100\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\ \text{(estequiométrico)}} = 1{,}22\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\ \text{(exceso)}$$

La masa total necesaria es:

$$244{,}5\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\ \text{(estequiométrico)} + 1{,}22\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\ \text{(exceso)} = 245{,}7\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$$

e) Relacionando la cantidad de $KHC_4H_4O_6$ con la mezcla comercial que contiene un 20,0 % de esta sustancia:

$$245{,}7\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{100\ \text{g mezcla comercial}}{84{,}0\ \text{g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} = 1.229\ \text{g mezcla comercial}$$

f) Al no haber $KHC_4H_4O_6$ en la masa de las galletas, solo se obtiene el CO_2 correspondiente a la descomposición térmica del $NaHCO_3$, y como por cada 2 mol de $NaHCO_3$ que se descompone se obtiene 1 mol de CO_2, la cantidad total de CO_2 desprendida es la mitad.

(Los apartados a y b de este problema han sido propuestos en Asturias 2009, Castilla y León 2010 y Granada 2011).

5.126. Mendeleev trabajó en muchos campos de la ciencia. En 1887 preparó un vuelo en un globo aerostático de hidrógeno, para levantarse a una altura suficiente que pudiese ofrecer una visión sin obstrucciones de un eclipse solar y poder estudiar la corona solar. Sin embargo, el día del evento llovió, echando a perder todos los planes de observación. El primer globo de hidrógeno (gas muy inflamable) que se obtenía al mezclar ácido sulfúrico con limaduras de hierro, fue creado el 27 de agosto de 1783 en París por Jacques Alexandre César Charles.
a) Calcule los kilogramos de hierro del 80,0 % de riqueza que debían reaccionar con el ácido sulfúrico (en aquella época se producía por el método de las cámaras de plomo y su concentración llegaba a ser del 60% en masa y densidad 1,52 g cm^{-3}) necesarios para elevar el globo de Mendeleyev, suponiendo que tenía un volumen de 400 m^3 medidos en condiciones normales y que se aprovechaba el 70,0 % del hidrógeno producido (se produce además sulfato de hierro (II)).
Pero los primeros globos fueron de aire caliente, creados por los Montgolfier el 4 de junio de 1783. Diseñaron un globo de lino forrado de papel, que llenaron de aire caliente, mediante la quema de paja y lana húmeda en unos braseros. El norteamericano Paul Edward Yost introdujo una serie de mejoras en los globos aerostáticos a finales de la década de 1950, sustituyendo el antiguo brasero por una bombona de gas propano, que permite recalentar el aire hasta 100 °C.
b) Calcule la entalpía estándar de formación del propano a partir de los siguientes datos:
$\Delta_{\text{sublimación}}H°$ C(s) = +717,0 kJ mol^{-1}; mol^{-1} $H°$ (kJ mol^{-1}): C–C = –347,0; C–H = –415,0; H–H = –436,4.
c) Dibuje un diagrama entálpico de la reacción de formación del propano. (Si no pudo hallar $\Delta_f H°$ C_3H_8(g) en el apartado anterior, suponga que vale –50 kJ mol^{-1}).
d) El primer globo de los hermanos Montgolfier tenía 11,0 m de diámetro. Calcule la cantidad de propano que se debería haber quemado para calentar el aire contenido en dicho globo, inicialmente a 20 °C, sabiendo que la capacidad calorífica del aire es 29,31 J·mol^{-1} K^{-1} (constante con la temperatura). $V_{\text{esfera}} = 4/3\ \pi\ r^3$.
(Datos. Densidad aire = 1,23 kg m^{-3}; $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}) CO_2(g) = –393,5; H_2O(l) = –285,8).

(Asturias 2019)

a) La ecuación química correspondiente a la obtención de H_2(g) a partir de Fe(s) y H_2SO_4(aq) es:

$$Fe(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2(g) + FeSO_4(aq)$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad de H_2 contenida en el globo es:

$$n = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 400\ \text{m}^3}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} = 1{,}79 \cdot 10^3\ \text{mol H}_2$$

Relacionando H_2 con Fe:

$$1{,}79 \cdot 10^3\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{100\ \text{mol H}_2\ \text{(teórico)}}{70{,}0\ \text{mol H}_2\ \text{(reaccionado)}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{1\ \text{mol H}_2} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} = 1{,}42 \cdot 10^6\ \text{g Fe}$$

Teniendo en cuenta que el Fe tiene una riqueza del 80,0 %:

$$1{,}42 \cdot 10^6\ \text{g Fe} \cdot \frac{100\ \text{g Fe 80,0 \%}}{80{,}0\ \text{g Fe}} \cdot \frac{1\ \text{kg Fe 80,0 \%}}{10^3\ \text{g Fe 80,0 \%}} = 1{,}78 \cdot 10^3\ \text{kg Fe 80,0 \%}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de formación del C_3H_8(g) es:

$$3\ C(s) + 4\ H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlace de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_r\ E_{\text{enlace}}\ \text{(rotos en reactivos)} - \Sigma\ \nu_p\ E_{\text{enlace}}\ \text{(formados en productos)}$$

El Golden Book de la IUPAC recomienda definir la energía de enlace como:

"El valor promedio de las energías de disociación de enlace en fase gaseosa (generalmente a una temperatura de 298 K) para todos los enlaces del mismo tipo dentro de la misma especie química".

En la reacción propuesta se rompen 3 mol de enlaces C–C(grafito), 4 mol de enlaces H–H, y se forman 8 mol de enlaces C–H y 2 mol de enlaces C–C.

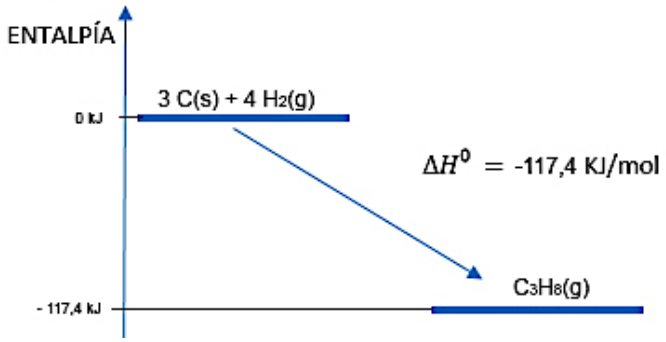
La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H° = [3\ E_{\text{C–C(grafito)}} + 4\ E_{\text{H–H}}] - [8\ E_{\text{C–H}} + 2\ E_{\text{C–C}}] =$$

$$= \left(1 \text{ mol C–C(grafito)} \cdot \frac{717{,}0 \text{ kJ}}{\text{mol C–C(grafito)}}\right) + \left(4 \text{ mol H–H} \cdot \frac{436{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol H–H}}\right) -$$

$$-\left(2 \text{ mol C–C} \cdot \frac{347{,}0 \text{ kJ}}{\text{mol C–C}}\right) - \left(8 \text{ mol C–H} \cdot \frac{415{,}0 \text{ kJ}}{\text{mol C–H}}\right) = -117{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) El diagrama entálpico correspondiente a la reacción de formación del $C_3H_8(g)$ es:



c) Considerando que el proceso de calentamiento del aire del globo se realiza a presión constante y que tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{aire}} + Q_{\text{c}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{aire}} = \text{calor absorbido en el calentamiento del aire} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión del propano} \end{cases}$$

La reacción de combustión del propano es:

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

La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_{\text{p}}\ \Delta_{\text{f}}H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_{\text{r}}\ \Delta_{\text{f}}H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = [4\ \Delta_{\text{f}}H°(H_2O) + 3\ \Delta_{\text{f}}H°(CO_2)] - \Delta_{\text{f}}H°(C_3H_8) =$$

$$= \left(4 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(3 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } C_3H_8 \cdot \frac{-117{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8}\right) = -2.206 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El volumen de aire que contiene el globo es:

$$V_{\text{aire}} = \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{11}{2}\text{m}\right)^3 \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 6{,}97 \cdot 10^5 \text{ L aire}$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad de aire contenida en el globo es:

$$n = \frac{1{,}0 \text{ atm} \cdot 6{,}97 \cdot 10^5 \text{ L aire}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15) \text{ K}} = 2{,}90 \cdot 10^4 \text{ mol aire}$$

Los calores intercambiados son:

$$Q_{\text{aire}} = n\ C_{\text{e}}\ \Delta T = (2{,}90 \cdot 10^4 \text{ mol}) \cdot (29{,}31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 - 20{,}0) \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 6{,}80 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

$$Q_c = -n \text{ mol } C_3H_8 \cdot \frac{-2.206 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8} = -2.206\, n \text{ kJ}$$

Los moles de C_3H_8 requeridos para el calentamiento del aire son:

$$\left(6{,}80 \cdot 10^4 \text{ kJ}\right) + \left(-2.206\, n \text{ kJ}\right) = 0 \qquad \rightarrow \qquad n = 30{,}8 \text{ mol } C_3H_8$$

La masa correspondiente de C_3H_8 es:

$$30{,}8 \text{ mol } C_3H_8 \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } C_3H_8}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 1{,}36 \cdot 10^3 \text{ g } C_3H_8$$

5.127. El fosgeno, $COCl_2$, es un componente químico industrial que se utiliza en la actualidad para la fabricación de plásticos y pesticidas, si bien durante la 1ª Guerra Mundial fue utilizado como arma química. Para su producción a nivel industrial , se obtiene a partir de la reacción entre el dicloro y el monóxido de carbono. Calcule la energía (en kJ) que se desprende en la producción de 1,00 t de fosgeno a partir de los siguientes datos: $\Delta_f H°$ CO(g) = –110,5 kJ mol^{-1} y $\Delta_f H°$ $COCl_2$(g) = –219,1 kJ mol^{-1}.

(Baleares 2019)

La ecuación química correspondiente a la formación del fosgeno a partir de CO y Cl_2 es:

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$$

La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(COCl_2) - \Delta_f H°(CO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } COCl_2 \cdot \frac{-219{,}1 \text{ kJ}}{\text{mol } COCl_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -108{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del Cl_2(g) ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la cantidad de $COCl_2$ y la entalpía de la reacción se obtiene el calor desprendido:

$$1{,}00 \text{ t } COCl_2 \cdot \frac{10^6 \text{ g } COCl_2}{1 \text{ t } COCl_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } COCl_2}{99{,}0 \text{ g } COCl_2} \cdot \frac{-108{,}6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } COCl_2} = -1{,}10 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

6. CINÉTICA QUÍMICA

6.1. De los datos que se proporcionan en la tabla siguiente, respecto de la reacción:

A + 2 B → C + D

$[A]_0$ mol L^{-1}	$[B]_0$ mol L^{-1}	v_0 (mol L^{-1} s^{-1})
$2{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$5{,}7\cdot10^{-7}$
$2{,}0\cdot10^{-3}$	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$11{,}4\cdot10^{-7}$
$4{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$22{,}8\cdot10^{-7}$

¿Qué se puede deducir de los órdenes de reacción?

(Asturias 1997)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{A}]^a\ [\mathrm{B}]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{11{,}4\cdot10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{5{,}7\cdot10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\ (2{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (8{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\ (2{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (4{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \rightarrow 2^1 = 2^b \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{22{,}8\cdot10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{5{,}7\cdot10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\ (4{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (4{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\ (2{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (4{,}0\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \rightarrow 2^2 = 2^a \rightarrow a = 2$$

El orden total de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$$

6.2. Con el objeto de identificar la cinética de una reacción del tipo:

aA + bB → Productos

se determinaron en el laboratorio las velocidades iniciales de la reacción para distintos valores de concentración de los reactivos, siempre en las mismas condiciones de *p* y *T*. La siguiente tabla muestra los valores de cada uno de los parámetros medidos.

Experiencia	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	velocidad inicial (M s^{-1})
1	0,020	0,010	0,00044
2	0,020	0,020	0,00176
3	0,040	0,020	0,00352
4	0,040	0,040	0,01408

a) Encuentre el valor del orden de la reacción respecto del reactivo A, del B, y el total.
b) Determine la constante de velocidad de esta reacción.
c) Sabiendo que la constante de velocidad se multiplica por 74 cuando la temperatura a la que se realiza la reacción pasa de 300 a 400 K, calcule la energía de activación.

(Murcia 2001) (Granada 2016)

a) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{A}]^a\ [\mathrm{B}]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 4 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_4}{v_3} \rightarrow \frac{0{,}01408\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}00352\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}040\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}040\ \mathrm{M})^b}{k\ (0{,}040\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}020\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2^2 = 2^b \quad \rightarrow \quad b = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{0{,}00352\ \text{M s}^{-1}}{0{,}00176\ \text{M s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}040\ \text{M})^a \cdot (0{,}020\ \text{M})^b}{k\ (0{,}020\ \text{M})^a \cdot (0{,}020\ \text{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Orden total de la reacción es, $(a + b) = 1 + 2 = 3$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\text{A}][\text{B}]^2$$

b) A partir de los datos del experimento 4 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_4}{[\text{A}][\text{B}]^2} = \frac{0{,}01408\ \text{M s}^{-1}}{(0{,}040\ \text{M}) \cdot (0{,}040\ \text{M})^2} = 2{,}2{\cdot}10^2\ \text{M}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene:

Experiencia	$[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{B}]_0$ (M)	velocidad inicial (M s^{-1})	k (M^{-2} s^{-1})
1	0,020	0,010	0,00044	$2{,}2{\cdot}10^2$
2	0,020	0,020	0,00176	$2{,}2{\cdot}10^2$
3	0,040	0,020	0,00352	$2{,}2{\cdot}10^2$
4	0,040	0,040	0,01408	$2{,}2{\cdot}10^2$

En el caso de que los valores obtenidos en cada experimento para la constante de velocidad no hubiesen sido los mismos, se habría calculado el valor medio.

c) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_\text{A}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln 74 = \frac{E_\text{A}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{300\ \text{K}} - \frac{1}{400\ \text{K}}\right) \quad \rightarrow \quad E_\text{A} = 42{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

6.3. Para la descomposición del N_2O_5 se ha medido la constante de velocidad a temperaturas de 25,0 °C y 55,0 °C, encontrándose valores de $3{,}46{\cdot}10^{-5}$ y $1{,}50{\cdot}10^{-3}$ s^{-1}, respectivamente. Determine la energía de activación y la constante de velocidad a una temperatura de 0 °C.

(Galicia 2003)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_\text{A}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1{,}50{\cdot}10^{-3}\ \text{s}^{-1}}{3{,}46{\cdot}10^{-5}\ \text{s}^{-1}}\right) = \frac{E_\text{A}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(55{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $E_\text{A} = 102\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Para obtener el valor de la constante de velocidad a 0 °C, se sustituye el valor obtenido de E_A en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{3{,}46{\cdot}10^{-5}\ \text{s}^{-1}}{k_{(273)}}\right) = \frac{102\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273{,}15\ \text{K}} - \frac{1}{(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $k_{(273)} = 7{,}99{\cdot}10^{-7}\ \text{s}^{-1}$.

6.4. Dada la siguiente reacción:

$$2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Calcule:

a) La variación de entalpía estándar, así como el valor de esa entalpía para la reacción de 20,0 g de NO.

b) ¿Se trata de una reacción espontánea?

c) Si para la reacción anterior se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	[NO] mol L^{-1}	[H$_2$] mol L^{-1}	velocidad inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,100	0,100	$1{,}35\cdot10^{-2}$
2	0,200	0,100	$2{,}70\cdot10^{-2}$
3	0,200	0,200	$5{,}40\cdot10^{-2}$

Calcule la ecuación de velocidad, la constante cinética y la velocidad cuando [NO] = [H$_2$] = 0,150 M.

(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1}): NO(g) = 90,4; H$_2$O(g) = –241,8.

$S°$(J mol^{-1} K^{-1}): NO(g) = 211; H$_2$O(g) = 188,7; H$_2$(g) = 131; N$_2$(g) = 192).

(Asturias 2005)

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(H_2O) - 2\ \Delta_f H°(NO) =$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(2\ \text{mol NO} \cdot \frac{90{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -664\ \text{kJ}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del H$_2$(g) y N$_2$(g) ya que por convenio estos valores son nulos.

Relacionando la cantidad de NO y la entalpía de la reacción:

$$20{,}0\ \text{g NO} \cdot \frac{1\ \text{mol NO}}{30{,}0\ \text{g NO}} \cdot \frac{-664{,}4\ \text{kJ}}{2\ \text{mol NO}} = -221\ \text{kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = 2\ S°(H_2O) + S°(N_2)] - [2\ S°(NO) + 2\ S°(H_2)] =$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{191{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ N_2}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol NO} \cdot \frac{211\ \text{J}}{\text{K mol NO}}\right) - \left(2\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{131\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2}\right) = -115\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 298 K es:

$$\Delta G° = (-664\ \text{kJ mol}^{-1}) - [298\ \text{K} \cdot (-115\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -630\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 298 K ya que el valor de $\Delta G° < 0$. No obstante, a temperaturas elevadas se cumple que $|\Delta H°| < |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° > 0$ y el proceso se vuelve no espontáneo.

c) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{NO}]^a\ [\mathrm{H_2}]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos NO y H_2, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de NO:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{2{,}70{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{1{,}35{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\ (0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de H_2:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{5{,}40{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{2{,}70{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\ (0{,}200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{NO}][\mathrm{H_2}]$$

Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[\mathrm{NO}][\mathrm{H_2}]} = \frac{1{,}35{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{(0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}}) \cdot (0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}})} = 1{,}35\ \mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[\mathrm{NO}] = [\mathrm{H_2}] = 0{,}150\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$ es:

$$v = (1{,}35\ \mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}) \cdot (0{,}150\ \mathrm{mol\ L^{-1}}) \cdot (0{,}150\ \mathrm{mol\ L^{-1}}) = 2{,}70{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}$$

6.5. Para la reacción A + B → P, se han obtenido los siguientes datos:

[A] (M)	**0,10**	**0,20**	**0,20**	**0,30**	**0,30**
[B] (M)	**0,20**	**0,20**	**0,30**	**0,30**	**0,50**
v_0 (M s^{-1})	**0,030**	**0,059**	**0,060**	**0,090**	**0,089**

Calcule el orden de reacción con respecto tanto a A como a B, así como la constante de velocidad.

(Murcia 2007) (Granada 2013)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{A}]^a\ [\mathrm{B}]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{0{,}059\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}030\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}02\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}02\ \mathrm{M})^b}{k\ (0{,}01\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}02\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{0{,}060\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}059\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}02\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}03\ \mathrm{M})^b}{k\ (0{,}02\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}02\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 1 = 1{,}5^b \quad \rightarrow \quad b = 0$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\mathrm{A}]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[\mathrm{A}]} = \frac{0{,}030\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}10\ \mathrm{M}} = 0{,}30\ \mathrm{s^{-1}}$$

Procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtienen valores similares de la constante.

6.6. Los siguientes datos corresponden a cuatro reacciones químicas del tipo general:

A + B → C + D

	E_A (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})
Reacción 1	1,0	−2,0	0,20
Reacción 2	0,5	5,0	−0,80
Reacción 3	0,7	0,70	0,60
Reacción 4	1,5	−0,50	−0,30

a) ¿Cuál es la reacción más rápida?
b) ¿Qué reacciones son espontáneas?
c) ¿Qué valores de la tabla se pueden modificar mediante la adición de un catalizador en cualquiera de las condiciones anteriores?

(Canarias 2007)

a) La reacción más rápida es aquella que tiene menor energía de activación, E_A. Por lo tanto, la reacción más rápida es la 2.

b) Una reacción es espontánea cuando en unas determinadas condiciones de presión y temperatura se cumple que $\Delta G < 0$. Como muestra la tabla, las reacciones 1 y 4 cumplen esa condición. Por lo tanto, las reacciones 1 y 4 son espontáneas.

c) La presencia de un catalizador en proceso produce un descenso en valor de la energía de activación sin modificar el valor de ninguna de las funciones termodinámicas. Por lo tanto, solo modifica el valor de la energía de activación, E_A.

6.7. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de zinc), según el proceso:

sulfuro de zinc + oxígeno → óxido de zinc + dióxido de azufre (1)
dióxido de azufre + oxígeno → trióxido de azufre (2)
trióxido de azufre + agua → ácido sulfúrico (3)

a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53,0 % de sulfuro de zinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M? (Densidad del ácido sulfúrico 1,19 g cm^{-3}).
b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20 °C y 3,0 atm?
c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?
d) En la reacción (2) se observa que si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.
e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción (2) son 0,550 a 600 K y 1,50 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?

(Asturias 2009) (Granada 2011)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

$$2\ SO_3(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(aq)$$

La ecuación global del proceso es:

$$ZnS(s) + 2\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + H_2SO_4(aq)$$

La masa de la disolución ácida es:

$$200\ \text{kg}\ H_2SO_4\ 3{,}15\ \text{M} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2SO_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1\ \text{kg}\ H_2SO_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1{,}19\ \text{g}\ H_2SO_4\ 3{,}15\ \text{M}} = 1{,}68 \cdot 10^5\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ \text{M}$$

La cantidad de H_2SO_4 que contiene la misma es:

$$1{,}68{\cdot}10^5\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{10^3\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{3{,}15\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} = 529\ \text{mol H}_2\text{SO}_4$$

Relacionando H_2SO_4 con ZnS y blenda:

$$529\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 529\ \text{mol ZnS}$$

$$529\ \text{mol ZnS} \cdot \frac{97{,}4\ \text{g ZnS}}{1\ \text{mol ZnS}} \cdot \frac{1\ \text{kg ZnS}}{10^3\ \text{g ZnS}} \cdot \frac{100\ \text{kg blenda}}{53{,}0\ \text{kg ZnS}} = 97{,}2\ \text{kg blenda}$$

b) Relacionando blenda con O_2:

$$529\ \text{mol ZnS} \cdot \frac{3\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol ZnS}} = 794\ \text{mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(794\ \text{mol O}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}{3{,}0\ \text{atm}} = 6{,}4{\cdot}10^3\ \text{L O}_2$$

c) Tomando como base de cálculo 1,00 L de disolución 3,15 M se obtiene el porcentaje de H_2SO_4:

$$\frac{3{,}15\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{10^3\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1{,}19\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} \cdot 100 = 25{,}9\ \%\ \text{H}_2\text{SO}_4$$

Las masas de disolución, soluto y disolvente de un litro disolución son, respectivamente:

$$1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1\ \text{L H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{1{,}19\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} = 1{,}19{\cdot}10^3\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}$$

$$3{,}15\ \text{mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98{,}1\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 309\ \text{g H}_2\text{SO}_4$$

$$1{,}19{\cdot}10^3\ \text{g H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M} - 309\ \text{g H}_2\text{SO}_4 = 881\ \text{g H}_2\text{O}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{3{,}15\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{881\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} = 3{,}57\ \text{mol kg}^{-1}$$

d) La ecuación general de velocidad para la reacción [2] viene dada por la expresión:

$$v = k\ [\text{SO}_2]^a\ [\text{O}_2]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Llamando $x = [SO_2]$ e $y = [O_2]$ se pueden escribir las siguientes ecuaciones para los diferentes experimentos:

- experimento 1: $v_1 = k\ (\text{x})^a \cdot (\text{y})^b = 1$
- experimento 2: $v_2 = k\ (2\text{x})^a \cdot (\text{y})^b = 8$
- experimento 3: $v_3 = k\ (\text{x})^a \cdot (3\text{y})^b = 3$

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k\ (2\text{x})^a \cdot (\text{y})^b}{k\ (\text{x})^a \cdot (\text{y})^b} = 8 \quad \rightarrow \quad 2^3 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 3$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k\ (\text{x})^a \cdot (3\text{y})^b}{k\ (\text{x})^a \cdot (\text{y})^b} = 3 \quad \rightarrow \quad 3^1 = 3^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

El orden total de la reacción es, $(a + b) = 3 + 1 = 4$

e) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1{,}50\ \text{mol}^{-3}\ \text{L}^3\ \text{s}^{-1}}{0{,}550\ \text{mol}^{-3}\ \text{L}^3\ \text{s}^{-1}}\right) = \frac{E_A}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{600\ \text{K}} - \frac{1}{625\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $E_A = 125\ \text{kJ mol}^{-1}$.

(Los apartados de este problema están incluidos en el propuesto en O.Q.N. Murcia 2000. En Granada 2011 se omite el apartado e y en Baleares 2008 se proponen solo los apartados a-c).

6.8. En una reacción del tipo A + B → C se obtiene experimentalmente que la ecuación de la velocidad es:

$v = k[\text{A}]\,[\text{B}]$ **donde** $k = A\,\text{e}^{-E_A/RT}$

Se pide:

a) Explique qué representa cada uno de los términos de la ecuación $k = A\,\text{e}^{-E_A/RT}$.

b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?

c) Indique de forma razonada tres formas para aumentar la velocidad de la reacción.

(Canarias 2009)

a) En la expresión de Arrhenius (1889), $k = A\,\text{e}^{-E_A/RT}$

- k es la constante de velocidad.
- E_A es la energía de activación que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos.
- A es el factor preexponencial o factor de frecuencia que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada.
- R es la constante de los gases.
- T es la temperatura absoluta.

b) El orden total de una reacción es igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación. En este caso, el orden parcial respecto a cada reactivo es 1, por tanto, el orden total es 2.

c) La ecuación de velocidad es $v = k[\text{A}][\text{B}]$

- Si se aumenta [A] o [B], el valor de la velocidad aumenta.
- De acuerdo con la expresión de Arrhenius, si se aumenta la temperatura, el valor de k aumenta y con ello también aumenta el valor de la velocidad.
- Si se añade un catalizador, la energía de activación disminuye y el valor de la velocidad aumenta.

6.9. Se ha medido la velocidad en la reacción: A + 2 B → C a 25 °C, para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultados la siguiente tabla de valores:

Experimento	$[A]_0$ mol L^{-1}	$[B]_0$ mol L^{-1}	v_0 (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,10	0,10	$5{,}50\cdot10^{-6}$
2	0,20	0,10	$2{,}20\cdot10^{-5}$
3	0,10	0,30	$1{,}65\cdot10^{-5}$
4	0,10	0,60	$3{,}30\cdot10^{-5}$

Determine los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando las concentraciones de A y B sean ambas $5{,}0\cdot10^{-2}$ M.

(Canarias 2012)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{A}]^a\ [\mathrm{B}]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{2{,}20\cdot10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{5{,}50\cdot10^{-6}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}20\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\ (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \quad \rightarrow \quad 2^2 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 4 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_4}{v_3} \rightarrow \frac{3{,}30\cdot10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{1{,}65\cdot10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}60\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\ (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}30\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

El orden total de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\mathrm{A}]^2\ [\mathrm{B}]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]} = \frac{5{,}5\cdot10^{-6}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{(0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^2 \cdot (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})} = 5{,}5\cdot10^{-3}\ \mathrm{L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] = 5{,}0\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} es:

$$v = (5{,}5\cdot10^{-3}\ \mathrm{L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}}) \cdot (5{,}0\cdot10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^3 = 6{,}9\cdot10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}$$

6.10. Para la reacción química dada por la ecuación:

$N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + ½\ O_2(g)$

se sabe que la constante de velocidad toma, a dos temperaturas diferentes, los valores indicados en la tabla adjunta:

k / s^{-1}	T / K
$7{,}87\cdot10^{-7}$	273
$4{,}88\cdot10^{-3}$	338

a) Determine la energía de activación del proceso.
b) Justifique cuál es el orden total de la reacción.
c) Escriba la ecuación de velocidad de este proceso.

(Castilla y León 2018)

a) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación es:

$$\ln\left(\frac{4{,}88\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}}{7{,}87\cdot10^{-7}\ \text{s}^{-1}}\right) = \frac{E_\text{A}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{338\ \text{K}}\right) \quad \rightarrow \quad E_\text{A} = 103\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b-c) Si la constante de velocidad tiene unidades de s^{-1} quiere decir que se trata de una reacción de orden 1, por tanto, la ley de velocidad es:

$$v = k\ [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Las unidades de la constante de velocidad para este caso son:

$$k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \rightarrow \frac{\text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

6.11. En la siguiente tabla se indican las velocidades iniciales que se midieron, en una disolución de metanol, para la reacción:

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3\ \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\ \text{Br}^- + \text{I}_3^-$$

Exp.	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]$ inicial (M)	$[\text{I}^-]$ inicial (M)	velocidad inicial de formación de I_3^- (M s^{-1})
1	0,127	0,102	$6{,}45\cdot10^{-5}$
2	0,343	0,102	$1{,}74\cdot10^{-4}$
3	0,203	0,125	$1{,}26\cdot10^{-4}$

Responda a las siguientes cuestiones:
a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
b) ¿Cuál es la ley de velocidad?
c) ¿Cuál es la velocidad cuando la concentración decada uno de los reactivos es 0,150 M?

(Castilla y León 2019)

a-b) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]^a\ [\text{I}^-]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ y I^-, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{1{,}74\cdot10^{-4}\ \text{M s}^{-1}}{6{,}45\cdot10^{-5}\ \text{M s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}343\ \text{M})^a\cdot(0{,}102\ \text{M})^b}{k\ (0{,}127\ \text{M})^a\cdot(0{,}102\ \text{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2{,}70^1 = 2{,}70^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de I^-:

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{1{,}26\cdot10^{-4}\ \text{M s}^{-1}}{6{,}45\cdot10^{-5}\ \text{M s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}200\ \text{M})\cdot(0{,}125\ \text{M})^b}{k\ (0{,}127\ \text{M})\cdot(0{,}102\ \text{M})^b} \quad \rightarrow \quad 1{,}23^1 = 1{,}23^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2][\text{I}^-]$$

Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2][\text{I}^-]} = \frac{6{,}45\cdot10^{-5}\ \text{M s}^{-1}}{(0{,}127\ \text{M})\cdot(0{,}102\ \text{M})} = 4{,}98\cdot10^{-3}\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

c) El valor de la velocidad cuando $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2] = [\text{I}^-] = 0{,}150$ M es:

$$v = (4{,}98\cdot10^{-3}\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1})\cdot(0{,}150\ \text{M})\cdot(0{,}150\ \text{M}) = 1{,}12\cdot10^{-4}\ \text{M s}^{-1}$$

7. EQUILIBRIO QUÍMICO

7.1. A 630 °C y 1,00 atm, la densidad del gas obtenido por vaporización del SO_3 es $9{,}27 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-3}. Calcule el grado de disociación del SO_3 en SO_2 y O_2.

(Asturias 1989)

El equilibrio a estudiar es:

$$SO_3(g) \leftrightarrows SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	SO_3	SO_2	O_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$½\ n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$½\ n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + ½\ n\alpha = n\ (1 + ½\alpha)$		

Cambiando las unidades de la densidad:

$$9{,}27 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 0{,}927\ \text{g L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado relaciona la densidad con el grado de disociación de una mezcla gasesosa a determinada presión y temperatura:

$$\left.\begin{aligned} pV &= n\ (1 + ½\alpha)RT \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned}\right\} \quad \rightarrow \quad \alpha = 2\left(\frac{pM}{\rho RT} - 1\right)$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = 2 \cdot \left(\frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot (80{,}0\ \text{g mol}^{-1})}{(0{,}927\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (630 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1\right) = 0{,}331 \quad \rightarrow \quad \alpha = 33{,}1\ \%$$

7.2. En un recipiente de 2,5 L se introducen 12 g de flúor y 23 g de tetrafluoruro de azufre, ambos gaseosos. Al calentar hasta 150 °C se obtiene hexafluoruro de azufre gaseoso. A esta temperatura la constante K_c = 23. Calcule:
a) Los gramos de las tres especies presentes en el equilibrio.
b) El valor de las constantes K_p y K_y a la misma temperatura.
Si la reacción anterior es endotérmica:
c) ¿Cómo cambian las constantes al variar la temperatura?
d) Si al sistema anterior en el equilibrio se le añaden 2,0 g de hexafluoruro de azufre, ¿cuáles serán las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio?

(Canarias 1992) (Granada 2017)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$12\ \text{g F}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol F}_2}{38{,}0\ \text{g F}_2} = 0{,}32\ \text{mol F}_2$$

$$23\ \text{g SF}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol SF}_4}{108{,}1\ \text{g SF}_4} = 0{,}21\ \text{mol SF}_4$$

El equilibrio a estudiar es:

$$F_2(g) + SF_4(g) \leftrightarrows SF_6(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	F_2	SF_4	SF_6
$n_{inicial}$	0,32	0,21	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	x
$n_{equilibrio}$	0,32 – x	0,21 – x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SF_6]}{[F_2]\,[SF_4]}$$

La cantidad de sustancia que se transforma es:

$$23 = \frac{\frac{x}{2{,}5}}{\left(\frac{0{,}32 - x}{2{,}5}\right) \cdot \left(\frac{0{,}21 - x}{2{,}5}\right)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}13 \text{ mol}$$

Las cantidades de cada gas en el equilibrio son:

$$n_{SF_6} = 0{,}13 \text{ mol } SF_6 \qquad \rightarrow \qquad 0{,}13 \text{ mol } SF_6 \cdot \frac{146{,}1 \text{ g } SF_6}{1 \text{ mol } SF_6} = 19 \text{ g } SF_6$$

$$n_{SF_4} = (0{,}21 - 0{,}13) \text{ mol} = 0{,}080 \text{ mol } SF_4 \qquad \rightarrow \qquad 0{,}080 \text{ mol } SF_4 \cdot \frac{108{,}1 \text{ g } SF_4}{1 \text{ mol } SF_4} = 8{,}6 \text{ g } SF_4$$

$$n_{F_2} = (0{,}32 - 0{,}13) \text{ mol} = 0{,}19 \text{ mol } F_2 \qquad \rightarrow \qquad 0{,}19 \text{ mol } F_2 \cdot \frac{38{,}0 \text{ g } F_2}{1 \text{ mol } F_2} = 7{,}2 \text{ g } F_2$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 2 = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 23 \cdot [0{,}082 \cdot (150 + 273{,}15)]^{-1} = 0{,}66$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{SF_6}}{(p_{SF_4})\,(p_{F_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{SF_6})}{(p\,y_{SF_4})\,(p\,y_{F_2})} = \frac{1}{p} \cdot \frac{y_{SF_6}}{y_{SF_4} \cdot y_{F_2}} = \frac{1}{p} K_y$$

El número de moles de gas en el equilibrio es:

$$n_t = (0{,}13 + 0{,}080 + 0{,}19) \text{ mol} = 0{,}40 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p = \frac{0{,}40 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15) \text{ K}}{2{,}5 \text{ L}} = 5{,}6 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_y es:

$$K_y = 5{,}6 \cdot 0{,}66 = 3{,}7$$

c) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si T aumenta, K_p aumenta.

d) Si a la mezcla en equilibrio anterior se le añaden 2,0 g de SF_6, de acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884), el sistema se desplaza el sentido en el que se consuma SF_6 añadido, es decir, hacia la formación de SF_4 y F_2:

$$(19 + 2{,}0)\ \text{g SF}_6 \cdot \frac{1\ \text{mol SF}_6}{146{,}1\ \text{g SF}_6} = 0{,}14\ \text{mol SF}_6$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	F_2	SF_4	SF_6
n_{inicial}	0,18	0,080	0,14
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}18 + x$	$0{,}080 + x$	$0{,}14 - x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$23 = \frac{(0{,}14 - x)}{(0{,}18 + x)\cdot(0{,}080 + x)} \cdot 2{,}5 \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

Las concentraciones de todas las en el equilibrio son, respectivamente:

$$[SF_6] = \frac{(0{,}14 - 2{,}2\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}055\ \text{M}$$

$$[SF_4] = \frac{(0{,}18 + 2{,}2\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}073\ \text{M}$$

$$[F_2] = \frac{(0{,}080 + 2{,}2\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}033\ \text{M}$$

(En Granada 2017 no se pregunta el apartado c).

7.3. La constante de equilibrio, K_p, para la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno es 0,672 a 45 °C. En un recipiente de 2,50 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se inyectan 4,00 g de tetraóxido de dinitrógeno, y se calienta a 45 °C. Calcule una vez que se ha alcanzado el equilibrio:
a) Presión que se alcanza en el interior del recipiente.
b) Composición volumétrica de la mezcla.
c) Densidad.

(Asturias 1994)

El equilibrio correspondiente a la disociación del N_2O_4 viene dado por la siguiente ecuación:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}672 \cdot [0{,}082 \cdot (45 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}58{\cdot}10^{-2}$$

El número de moles iniciales de N_2O_4 es:

$$4{,}00\ \text{g}\ N_2O_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2O_4}{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4} = 4{,}35{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	$4{,}35{\cdot}10^{-2}$	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$4{,}35{\cdot}10^{-2} - x$	$2x$
n_{total}	$4{,}35{\cdot}10^{-2} + x$	

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

El número de moles transformados en el equilibrio es:

$$2{,}58{\cdot}10^{-2} = \frac{\left(\frac{2x}{2{,}5}\right)^2}{\frac{(4{,}35{\cdot}10^{-2} - x)}{2{,}5}} \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}96{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

El número de moles en el equilibrio es:

$$n_t = (4{,}35{\cdot}10^{-2} + 1{,}96{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 6{,}31{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio es:

$$p = \frac{(6{,}31{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (45 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}50\ \text{L}} = 0{,}658\ \text{atm}$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{NO_2} = 2 \cdot (1{,}96{\cdot}10^{-2})\ \text{mol}\ NO_2 = 3{,}92{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NO_2$$

$$n_{N_2O_4} = (4{,}35{\cdot}10^{-2} - 1{,}96{\cdot}10^{-2})\ \text{mol}\ N_2O_4 = 2{,}39{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), por tratarse de una mezcla gaseosa, la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\frac{3{,}92{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NO_2}{6{,}31 \cdot 10^{-2}\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 62{,}1\ \%\ NO_2 \qquad \frac{2{,}39{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4}{6{,}31{\cdot}10^{-2}\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 37{,}9\ \%\ N_2O_4$$

c) La densidad de la mezcla gaseosa en equilibrio es:

$$\rho = \frac{\left(3{,}92{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NO_2 \cdot \frac{46{,}0\ \text{g}\ NO_2}{1\ \text{mol}\ NO_2}\right) + \left(2{,}39{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4}{1\ \text{mol}\ N_2O_4}\right)}{2{,}50\ \text{L mezcla}} = 1{,}60\ \text{g L}^{-1}$$

7.4. En la reacción de disociación del pentacloruro de fósforo, K_c a 250 °C es 9,00·10^{-3} y $\Delta H°$ = 92,5 kJ.
a) Calcule K_p a esa temperatura.
b) Se introducen en un recipiente de 3,00 L, previamente vacío, 20,0 g de pentacloruro de fósforo y 25,0 g de cada uno de los productos y se calienta la mezcla a 250 °C, calcule las concentraciones y presiones parciales en el equilibrio.
c) Cuando la mezcla en equilibrio se comunica el recipiente con otro de igual volumen, ¿en qué sentido evolucionará el sistema?
d) Cuando de nuevo se haya alcanzado el equilibrio, se calienta el recipiente hasta 2.500 °C, ¿en qué sentido evolucionará el sistema? ¿Variará la constante de equilibrio?

(Asturias 1995)

El equilibrio correspondiente a la disoaciación del PCl_5 es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 9{,}00\cdot10^{-3}\cdot[0{,}082\cdot(250+273{,}15)] = 0{,}386$$

b) Las concentraciones iniciales de todas las especies son:

$$[PCl_5]_0 = \frac{20{,}0\text{ g }PCl_5}{3{,}00\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }PCl_5}{208{,}5\text{ g }PCl_5} = 0{,}0320\text{ M}$$

$$[PCl_3]_0 = \frac{20{,}0\text{ g }PCl_3}{3{,}00\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }PCl_3}{137{,}5\text{ g }PCl_3} = 0{,}0606\text{ M}$$

$$[Cl_2]_0 = \frac{20{,}0\text{ g }Cl_2}{3{,}00\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }Cl_2}{71{,}0\text{ g }Cl_2} = 0{,}117\text{ M}$$

Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0\,[Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{0{,}0606\cdot0{,}1174}{0{,}0320} = 0{,}222$$

Como $Q_c > K_c$ el sistema evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe disminuir el numerador de Q_c y aumentar su denominador, por tanto, el sistema se desplaza hacia la formación de PCl_5.

La tabla de concentraciones del equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$c_{inicial}$	0,0320	0,0606	0,117
$c_{transformado}$	—	x	x
$c_{formado}$	x	—	—
$c_{equilibrio}$	$0{,}0320 + x$	$0{,}0606 - x$	$0{,}117 - x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Sustituyendo se obtiene el valor de x:

$$9{,}00\cdot 10^{-3} = \frac{(0{,}0606 - x)\cdot(0{,}117 - x)}{(0{,}0320 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0497 \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son, respectivamente:

$$[PCl_5] = (0{,}0320 + 0{,}0497) \text{ M} = 0{,}0817 \text{ M}$$

$$[PCl_3] = (0{,}0606 - 0{,}0497) \text{ M} = 0{,}0109 \text{ M}$$

$$[Cl_2] = (0{,}117 - 0{,}0497) \text{ M} = 0{,}0673 \text{ M}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{PCl_5} = (0{,}0817 \text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(250 + 273{,}15) \text{ K} = 3{,}50 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_3} = (0{,}0109 \text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(250 + 273{,}15) \text{ K} = 0{,}467 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = (0{,}0673 \text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(250 + 273{,}15) \text{ K} = 2{,}90 \text{ atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se hace la mitad. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de PCl_3 y Cl_2.

d) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación de PCl_3 y Cl_2.

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} > K_{p_1} \text{ en un proceso endotérmico, si } T \text{ aumenta, } K_p \text{ aumenta.}$$

7.5. El bromuro de amonio es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico dando amoniaco y bromuro de hidrógeno gaseosos. En un recipiente en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior, explique si la presión del HBr(g) y la cantidad de NH_4Br(s) aumentan, disminuyen o no se modifican si:
a) Se introduce NH_3(g) en el recipiente.
b) Se duplica el volumen del recipiente.
Deduzca si la constante de equilibrio a 400 °C será mayor, igual o menor que a 25 °C.

(Canarias 1995)

El equilibrio a estudiar es:

$$NH_4Br(g) \leftrightarrows NH_3(g) + HBr(g) \qquad \Delta H > 0$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se añade NH_3, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con HBr, hacia la formación de NH_4Br. Por lo tanto, la presión del HBr disminuye y la cantidad de NH_4Br aumenta.

b) Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace la mitad. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de NH_3 y HBr. Por lo tanto, la presión del HBr aumenta y la cantidad de NH_4Br disminuye.

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si T aumenta, K_p aumenta.

7.6. En un recipiente de 1,0 L, en el que previamentese ha hecho vacío, se introduce 0,013 mol de PCl_5 gaseoso y se calienta a 250 °C. A esa temperatura se produce la descomposición en PCl_3 y Cl_2 gaseosos y cuando se alcanza el equilibrio la presión en el interior del recipiente es de 1,0 atm. Calcule:
a) La presión parcial del Cl_2.
b) El valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(Canarias 1995)

a) El equilibrio a estudiar es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	0,013	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}013 - x$	x	x
n_{total}	$(0{,}013 - x) + x + x = (0{,}013 + x)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0{,}013 + x)\ \text{mol} = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 8{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

La estequiometría de la reacción permite escribir:

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3}$$

El valor de la presión del Cl_2 es:

$$p_{Cl_2} = p\ y_{Cl_2} = 1\ \text{atm} \cdot \frac{8{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(0{,}013 + 8{,}3 \cdot 10^{-3})\ \text{mol}} = 0{,}39\ \text{atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión del PCl_5 es:

$$p_{PCl_5} + p_{PCl_3} + p_{Cl_2} = 1{,}0 \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p_{PCl_5} = 0{,}22 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}39 \cdot 0{,}39}{0{,}22} = 0{,}69$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}69 \cdot [0{,}082 \cdot (250 + 273{,}15)]^{-1} = 0{,}015$$

7.7. Dado el siguiente equilibrio:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H = -47 \text{ kJ}$$

Indique cómo afecta al equilibrio:
a) Una disminución de la presión.
b) Un aumento de la temperatura.
c) Una adición de O_2.

(Canarias 1996) (Canarias 2000)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de SO_2 y O_2.

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la formación de SO_2 y O_2.

c) Si se añade O_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con SO_2, hacia la formación de SO_3.

7.8. A temperaturas elevadas el carbono y el dióxido de carbono reaccionan según la ecuación química en equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

El carbonato de calcio también se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación química:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

A 1.000 K, la constante de equilibrio K_p para la primera reacción vale 1,72 atm, mientras que para la segunda, $K_c = 0{,}00600$ mol L^{-1}.

En un recipiente se introducen cantidades suficientes de carbono y de carbonato de calcio, ambos sólidos, se cierra herméticamente y se calienta hasta 1.000 K. Calcule, una vez establecido el equilibrio, las presiones parciales de cada uno de los gases presentes en el recipiente, la presión total a la que está sometido este, y las concentraciones de todas las especies gaseosas.

(Dato. El volumen ocupado por la mezcla en equilibrio es de 10,0 L).

(Murcia 1997)

Considerando que en el equilibrio existen x mol de CO e y mol CO_2, y que existe comportamiento ideal, las constantes de equilibrio de la primera y segunda reacción, K_{p_1} y K_{c_2} son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} \qquad\qquad K_{c_2} = [CO_2]$$

Considerando comportamiento ideal, ambas constantes se pueden escribir en función de x e y:

$$K_{p_1} = \frac{\left(\frac{xRT}{V}\right)^2}{\frac{yRT}{V}} = \frac{x^2}{y} \cdot \frac{RT}{V} = 1{,}72 \qquad\qquad K_{c_2} = \frac{y}{V} = 0{,}00600$$

teniendo en cuenta que $V = 10{,}0$ L, a partir de K_{c_2} se obtiene el valor de $y = 6{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol CO_2.

Sustituyendo este valor en la ecuación de K_{p_1} se obtiene el valor de x:

$$x = \sqrt{\frac{1{,}72\ V}{RT} y} = \sqrt{\frac{1{,}72 \text{ atm} \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} \cdot (6{,}00 \cdot 10^{-2} \text{ mol})} = 0{,}112 \text{ mol CO}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO} = \frac{0{,}112 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10{,}0 \text{ L}} = 0{,}920 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(6{,}00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10{,}0 \text{ L}} = 0{,}492 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0{,}920 + 0{,}492) \text{ atm} = 1{,}41 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de las especies gaseosas se calculan a partir de las correspondientes presiones parciales:

$$[CO] = \frac{0{,}920 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 1{,}12 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[CO_2] = \frac{0{,}492 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 6{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

<u>Otra forma de resolver el problema pero sin utilizar el volumen es</u>:

si las cantidades de $CaCO_3$ y C son suficientes, se formará CO_2 para mantener este equilibrio de disociación del $CaCO_3$ y conseguir que se alcance el siguiente:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

La constante de equilibrio para la segunda reacción, K_{p_2}, es:

$$K_{p_2} = p_{CO_2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de K_{p_2} es:

$$K_{p_2} = 0{,}00600 \cdot (0{,}082 \cdot 1.000) = 0{,}492$$

La presión parcial del CO_2:

$$p_{CO_2} = K_{p_2} = 0{,}492\ \text{atm}$$

La constante de equilibrio de la primera reacción, K_{p_1}, es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

Combinando las expresiones de K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene presión del CO:

$$p_{CO} = \sqrt{K_{p_1} \cdot K_{p_2}}$$

El valor de la presión del CO es:

$$p_{CO} = \sqrt{0{,}492 \cdot 1{,}72} = 0{,}920\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0{,}920 + 0{,}492)\ \text{atm} = 1{,}41\ \text{atm}$$

7.9. En un recipiente de 1,00 L de capacidad se introducen 6,00 g de PCl_5 sólido. Se hace el vacío, se cierra el recipiente y se calienta a 250 °C. A esta temperatura, el PCl_5 sólido pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente dando Cl_2 y PCl_3, ambos en estado gaseoso.
Si la presión equilibrio es de 2,078 atm, calcule el grado de disociación del pentacloruro de fósforo y el valor de las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
Para dicha descomposición ΔH= 87,9 kJ. ¿Cómo se espera que sea la disociación a 480 K, mayor o menor?
Explique el efecto sobre la distribución de especies en el equilibrio si:
a) Se aumenta la presión.
b) Se aumenta la concentración de cloro.
c) Existe una mayor concentración de pentacloruro de fósforo.
d) Existe la presencia de un catalizador.
e) Si se quisiera disminuir el grado de disociación del pentacloruro de fósforo, manteniendo la temperatura constante, ¿cómo lo haría? ¿Variaría la constante de equilibrio?

(Canarias 1997) (País Vasco 2009) (Granada 2012)

El número de moles iniciales de PCl_5 es:

$$n = 6{,}00\ \text{g}\ PCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ PCl_5}{208{,}5\ \text{g}\ PCl_5} = 0{,}0288\ \text{mol}\ PCl_5$$

El equilibrio a estudiar es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La presión de la mezcla en equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación. Considerando comportamiento ideal:

$$0{,}0288 \cdot (1 + \alpha)\ \text{mol} = \frac{2{,}078\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}682 \rightarrow 68{,}2\ \%$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\ (p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{PCl_3})\ (p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{PCl_5})} = p\,\frac{\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1\ +\ \alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p a 250 °C es:

$$K_p = 2{,}078 \cdot \frac{(0{,}682)^2}{1 - (0{,}682)^2} = 1{,}81$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c a 250 °C es:

$$K_c = (1{,}81) \cdot [0{,}082 \cdot (250 + 273{,}15)]^{-1} = 4{,}22 \cdot 10^{-2}$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si T disminuye, K_p disminuye.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de PCl_5. Por tanto, las cantidades de PCl_3 y Cl_2 disminuyen y la de PCl_5 aumenta.

b) Si se aumenta la concentración de Cl_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con PCl_3, hacia la formación de PCl_5. Por tanto, las cantidades de PCl_3 y Cl_2 disminuyen y la de PCl_5 aumenta.

c) Si existe mayor concentración de PCl_5, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, hacia la formación de PCl_3 y Cl_2. Por lo tanto, las cantidades de PCl_3 y Cl_2 aumentan y la de PCl_5 disminuye.

d) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Por tanto, las cantidades de PCl_3, Cl_2 y PCl_5 permanecen constantes.

e) Si se quiere disminuir el grado de disociación manteniendo constante la temperatura, es preciso aumentar la presión en el interior del recipiente, ya que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de PCl_5, disminuyendo así el valor de α. En estas circunstancias, el valor de la constante de equilibrio no cambia, ya que la temperatura se mantiene constante.

(En País Vasco 2009 se cambia la temperatura, se pide calcular K_c y se añade el apartado e).

7.10. Con respecto al siguiente equilibrio en fase gaseosa:

$$2\,A(g) \leftrightarrows B(g) + C(g)$$

Comente las siguientes afirmaciones indicando de forma razonada si le parecen correctas o no corrigiéndolas en su caso:

a) El número de moles de C aumenta disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio.

b) El número de moles de B y C aumenta si el equilibrio se establece en presencia de un catalizador.

c) El número de moles de B aumenta si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio.

(Canarias 1998)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) **Incorrecto**. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión disminuye. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción, el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

La frase correcta sería:

> "El número de moles de C no cambia disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio".

b) **Incorrecto.** Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, por lo tanto, las cantidades de A, B y C permanecen constantes.

La frase correcta sería:

"El número de moles de B y C no cambia si el citado equilibrio se establece en presencia de un catalizador".

c) **Incorrecto**. Si se añade C, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia reaccionando con B, hacia la formación de A.

La frase correcta sería:

"El número de moles de B disminuye si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio".

7.11. Se quiere calcular la constante K_c para el equilibrio:

$$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \leftrightarrows CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$$

Para ello, se mezclan 6,0 mL de etanol absoluto con 4,0 mL de ácido acético glacial, añadiéndose a dicha mezcla 10 mL de ácido clorhídrico 3,00 M, que actúa como catalizador. Se deja que se alcance el equilibrio y se valoran (con NaOH y fenolftaleína como indicador) 5,0 mL de la disolución, gastándose 24,2 mL de hidróxido de sodio 0,90 M. Calcule el valor de la constante de equilibrio con los siguientes datos:
Densidades (g cm^{-3}): etanol = 0,79; ácido acético = 1,05.
Masa de 10 mL de HCl 3,00 M = 10,4 g.
Volumen total de la disolución en equilibrio = 19 cm^3. (Los volúmenes no son aditivos).
Puesto que el ácido clorhídrico actúa como catalizador, se recupera intacto en la mezcla en equilibrio. Así, al valorar con NaOH, se valora tanto el ácido acético como el ácido clorhídrico de la mezcla en equilibrio.

(Valencia 1998)

Las concentraciones molares de las dos especies iniciales son:

$$[CH_3COOH] = \frac{4{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH}{19\ \text{mL mezcla}} \cdot \frac{1{,}05\ \text{g}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3COOH}{60{,}0\ \text{g}\ CH_3COOH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL mezcla}}{1\ \text{L mezcla}} = 3{,}7\ \text{M}$$

$$[CH_3CH_2OH] = \frac{6{,}0\ \text{mL}\ CH_3CH_2OH}{19\ \text{mL mezcla}} \cdot \frac{0{,}79\ \text{g}\ CH_3CH_2OH}{1\ \text{mL}\ CH_3CH_2OH} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH}{46{,}0\ \text{g}\ CH_3CH_2OH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL mezcla}}{1\ \text{L mezcla}} = 5{,}4\ \text{M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	$CH_3COOCH_2CH_3$	H_2O
c_{inicial}	3,7	5,4	—	—
$c_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
c_{formado}	—	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$3{,}7 - x$	$5{,}4 - x$	x	x

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de neutralización de los dos ácidos con NaOH son, respectivamente:

$$CH_3COOH(l) + NaOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

La mezcla en el equilibrio contendrá todo el HCl, que no se consume por actuar como catalizador, y el CH_3COOH que ha quedado sin reaccionar.

La cantidad de HCl que se neutraliza es:

$$10\ \text{mL HCl 3,00 M} \cdot \frac{3{,}00\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 3,00 M}} = 30\ \text{mmol HCl}$$

La cantidad total de NaOH empleada en la neutralización de todo el ácido presente en el equilibrio son:

$$19\ \text{mL mezcla} \cdot \frac{24{,}2\ \text{mL NaOH 0,90 M}}{5{,}0\ \text{mL mezcla}} \cdot \frac{0{,}90\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,90 M}} = 83\ \text{mmol NaOH}$$

La cantidad de NaOH que se neutraliza con HCl es:

$$30 \text{ mmol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol HCl}} = 30 \text{ mmol NaOH}$$

Relacionando la cantidad de NaOH restante con el CH_3COOH que se neutraliza se obtiene la cantidad de este que ha quedado sin reaccionar al alcanzarse el equilibrio:

$$(83 - 30) \text{ mmol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mmol NaOH}} = 53 \text{ mmol } CH_3COOH$$

La concentración de CH_3COOH en el equilibrio es:

$$[CH_3COOH] = \frac{53 \text{ mmol } CH_3COOH}{19 \text{ mL mezcla}} = 2{,}8 \text{ M}$$

Este valor permite calcular la concentración molar correspondiente a la cantidad transformada, x:

$$(3{,}7 - x) \text{ M} = 2{,}8 \text{ M} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}90 \text{ M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[CH_3CH_2OH]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{x^2}{2{,}8 \cdot (5{,}4 - x)} = \frac{(0{,}90)^2}{2{,}8 \cdot (5{,}4 - 0{,}90)} = 0{,}064$$

7.12. En un recipiente a 227 °C, en el que se ha hecho previamente el vacío, se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se deja que se alcance el equilibrio. La presión total en el equilibrio es 1,50 atm. Si la cantidad de Cl_2 en la mezcla es el 10,8 % en volumen, calcule la constante de equilibrio para el proceso:

$$2\,NOCl(g) \leftrightarrows Cl_2(g) + 2\,NO(g)$$

(Valencia 1998)

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Si la mezcla en equilibrio contiene un 10,8 % en volumen (moles) de Cl_2, de acuerdo con la estequiometría de la reacción la cantidad de NO presente en el equilibrio es el doble, es decir, 21,6 % en moles. El resto de la mezcla gaseosa en equilibrio, 67,6 %, corresponde al NOCl.

A partir de la composición molar se obtienen las correspondientes fracciones molares que permiten calcular las respectivas presiones parciales:

$$10{,}8 \text{ \% } Cl_2 \quad \rightarrow \quad y_{Cl_2} = 0{,}108$$

$$21{,}6 \text{ \% NO} \quad \rightarrow \quad y_{NO} = 0{,}216$$

$$67{,}6 \text{ \% NOCl} \quad \rightarrow \quad y_{NOCl} = 0{,}676$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{Cl_2} = p\, y_{Cl_2} = 1{,}50 \text{ atm} \cdot 0{,}108 = 0{,}162 \text{ atm}$$

$$p_{NO} = p\, y_{NO} = 1{,}50 \text{ atm} \cdot 0{,}216 = 0{,}324 \text{ atm}$$

$$p_{NOCl} = p\, y_{NOCl} = 1{,}50 \text{ atm} \cdot 0{,}676 = 1{,}01 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{Cl_2})\,(p_{NO})^2}{(p_{NOCl})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}162 \cdot (0{,}324)^2}{(1{,}01)^2} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$$

7.13. En un laboratorio puede obtenerse carbonato de sodio (sosa Solvay) por descomposición de hidrogenocarbonato de sodio sólido. En el proceso se desprenden dióxido de carbono y vapor de agua. Si en un matraz de 2,00 L de capacidad, sin aire, se introduce hidrogenocarbonato de sodio seco, se calienta hasta 100 °C y la presión total del sistema en equilibrio es de 0,962 atm.
a) Escriba la reacción de descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio.
b) Determine el valor de la constante de equilibrio K_p.
c) Calcule la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio descompuesto.
d) Calcule la cantidad de carbonato de sodio obtenido.
e) El carbonato de sodio anhidro obtenido se puede disolver en agua y cristalizarlo. Si el rendimiento fuera del 80,0 % determine la cantidad de carbonato de sodio decahidrato que podría obtenerse.

(Valencia 1998) (Castilla y León 2013)

a) A 100 °C se alcanza el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
$n_{inicial}$	n	—	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—	—
$n_{formado}$	—	x	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - 2x$	x	x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{H_2O})\ (p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{total} &= p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} &= p_{H_2O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{0{,}962\ atm}{2} = 0{,}481\ atm$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0{,}481)^2 = 0{,}231$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{0{,}481\ atm \cdot 2{,}00\ L}{(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ K} = 0{,}0315\ mol\ CO_2$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$:

$$0{,}0315\ mol\ CO_2 \cdot \frac{2\ mol\ NaHCO_3}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ g\ NaHCO_3}{1\ mol\ NaHCO_3} = 5{,}28\ g\ NaHCO_3$$

d) Relacionando CO_2 con Na_2CO_3:

$$0{,}0315\ mol\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ g\ Na_2CO_3}{1\ mol\ Na_2CO_3} = 3{,}34\ g\ Na_2CO_3$$

e) Relacionando sal anhidra con sal hidratada:

$$3{,}34\ g\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{106{,}0\ g\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ mol\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O}{1\ mol\ Na_2CO_3} = 0{,}0315\ mol\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$$

Considerando un rendimiento del 80,0 % la cantidad que cristaliza es:

$$0{,}0315\ mol\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O \cdot \frac{80{,}0\ mol\ Na_2CO_3{\cdot}10\ H_2O\ (real)}{100\ mol\ Na_2CO_3{\cdot}10\ H_2O\ (teórico)} = 0{,}0252\ mol\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$$

La masa correspondiente es:

$$0{,}0252\ \text{mol}\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O \cdot \frac{286{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O} = 7{,}21\ \text{g}\ Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$$

(En el problema propuesto en Valencia 1998 solo se preguntan los apartados b y c).

7.14. Se tiene el siguiente sistema en equilibrio:

$$CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2O(g)$$

Si se comprime la mezcla a temperatura constante, la cantidad de CO(g) en el sistema ¿aumentará, disminuirá o no se modificará? Razone la respuesta.

(Valencia 1998)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión a temperatura constante, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción el sistema permanece inalterado y no se modifica la cantidad de CO(g).

7.15. En un recipiente de 5,0 litros de capacidad se introducen 0,10 mol de una sustancia A, 0,10 mol de otra sustancia B y 0,10 mol de otra C. El sistema alcanza el equilibrio a la temperatura de 500 K, de acuerdo a la ecuación química:

$$2\ A(g) + B(g) \leftrightarrows 2\ C(g)$$

siendo entonces la presión en el recipiente de 2,38 atm.
Se sabe que K_c está comprendida entre 100 y 150.
Con estos datos:
a) Razone en qué sentido evolucionará la reacción hasta que alcance el equilibrio.
b) Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.
c) Determine el valor exacto de K_c.
d) ¿Cuál será la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio?
e) Calcule el valor de K_p.

(Murcia 1998) (Asturias 2010) (Granada 2019)

a) Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[C]_0^2}{[A]_0^2\,[B]_0} = \frac{\left(\frac{0{,}1}{5}\right)^2}{\left(\frac{0{,}1}{5}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}1}{5}\right)} = 50$$

Como $Q_c < K_c$, el sistema reacción evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe aumentar el numerador de Q_c y disminuir su denominador, por tanto, se desplaza hacia la formación de C.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	0,10	0,10	0,10
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}10 - 2x$	$0{,}10 - x$	$0{,}10 + 2x$
n_{total}	$(0{,}10 - 2x) + (0{,}10 - x) + (0{,}10 + 2x) = (0{,}30 - x)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados:

$$(0{,}30 - x) = \frac{2{,}38\ \text{atm} \cdot 5{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}010\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{A}] = \frac{(0{,}10 - 2x)}{V} = \frac{(0{,}10 - 2{\cdot}0{,}010)\ \text{mol}}{5\ \text{L}} = 0{,}016\ \text{M}$$

$$[\text{B}] = \frac{(0{,}10 - x)}{V} = \frac{(0{,}10 - 0{,}010)\ \text{mol}}{5\ \text{L}} = 0{,}018\ \text{M}$$

$$[\text{C}] = \frac{(0{,}10 + 2x)}{V} = \frac{(0{,}10 + 2{\cdot}0{,}010)\ \text{mol}}{5\ \text{L}} = 0{,}024\ \text{M}$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_\text{c} = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}]^2\ [\text{B}]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_\text{c} = \frac{(0{,}024)^2}{(0{,}016)^2 \cdot 0{,}018} = 1{,}3{\cdot}10^2$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_\text{A} = (0{,}016\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K} = 0{,}66\ \text{atm}$$

$$p_\text{B} = (0{,}018\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K} = 0{,}74\ \text{atm}$$

$$p_\text{C} = (0{,}024\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K} = 0{,}98\ \text{atm}$$

e) La expresión de la constante K_p es:

$$K_\text{p} = \frac{(p_\text{C})^2}{(p_\text{A})^2\ (p_\text{B})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_\text{p} = \frac{(0{,}98)^2}{(0{,}66)^2 \cdot 0{,}74} = 3{,}0$$

7.16. Al calentar el NOBr, se disocia según la ecuación, NOBr (g) ⇆ NO(g) + ½ Br_2(g). Cuando se introducen 1,79 g de NOBr en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 100 °C, la presión en el equilibrio es de 0,657 atm. Calcule:
a) Presiones parciales de los tres gases en el equilibrio.
b) Constante K_p a esa temperatura.
c) Grado de disociación del NOBr.

(Canarias 1998)

a-c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOBr	NO	Br_2
n_inicial	n	—	—
$n_\text{transformado}$	$n\alpha$	—	—
n_formado	—	$n\alpha$	½ $n\alpha$
$n_\text{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	½ $n\alpha$
n_total	$(n - n\alpha) + n\alpha + ½\ n\alpha = n(1 + ½\alpha)$		

El número de moles iniciales NOBr es:

$$n = 1{,}79 \text{ g NOBr} \cdot \frac{1 \text{ mol NOBr}}{208{,}5 \text{ g NOBr}} = 0{,}0163 \text{ mol NOBr}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$0{,}0163\ (1 + ½\alpha) \text{ mol} = \frac{0{,}657 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}636 \rightarrow 63{,}6\ \%$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_\text{i} = p\ y_\text{i}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_\text{NOBr} = p\frac{n(1-\alpha)}{\text{n}(1 + ½\alpha)} = 0{,}657 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0{,}636)}{(1 + ½ \cdot 0{,}636)} = 0{,}181 \text{ atm}$$

$$p_\text{NO} = p\frac{n\alpha}{n(1 + ½\alpha)} = 0{,}657 \text{ atm} \cdot \frac{0{,}636}{(1 + ½ \cdot 0{,}636)} = 0{,}317 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Br}_2} = p\frac{½n\alpha}{n(1 + ½\alpha)} = 0{,}657 \text{ atm} \cdot \frac{½ \cdot 0{,}636}{(1 + ½ \cdot 0{,}636)} = 0{,}159 \text{ atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_\text{p} = \frac{(p_\text{NO})\ (p_{\text{Br}_2})^{½}}{(p_\text{NOBr})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_\text{p} = \frac{0{,}317 \cdot (0{,}159)^{½}}{0{,}181} = 0{,}699$$

7.17. Se dispone de un recipiente que contiene C(s), H_2(g) y CH_4(g) en equilibrio según:

$C(s) + 2\ H_2(g) \leftrightarrows CH_4(g)$ $\Delta H = -75$ kJ

Indique si la concentración de metano aumentará, disminuirá o permanecerá constante si:
a) Aumenta la temperatura.
b) Disminuye la temperatura.
c) Aumenta la presión a *T* constante.
d) Se introduce C(s) en el recipiente a *T* constante.
e) Se elimina parte del H_2(g) presente a *T* constante.
Indique cómo se modificará la constante de equilibrio si:
f) Aumenta la temperatura.
g) Aumenta la presión.
h) Se elimina metano del recipiente.
i) Se introduce H_2(g) en el recipiente.

(Valencia 1999)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_\text{c} = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}$$

a-f) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de C(s) y H_2(g), por lo que disminuyen la concentración de CH_4(g) y el valor de la constante de equilibrio.

b) Si se disminuye la temperatura, la concentración de CH_4(g), ya que se trata del caso opuesto al apartado a).

c-g) Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, la formación de CH_4(g), por lo que aumentan la concentración de CH_4(g) y el valor de la constante de equilibrio.

d) Si se introduce C(s) en el recipiente a T constante, el sistema permanece inalterado ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por lo tanto, sus variaciones no modifican la concentración de CH_4(g) ni el valor de la constante de equilibrio.

e) Si se elimina H_2(g) a T constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el H_2(g) extraído, es decir, hacia la formación de esta sustancia, por lo que disminuye la concentración de CH_4(g) y no se modifica el valor de la constante de equilibrio.

h) Si se elimina CH_4(g) del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se recupere el CH_4 (g) eliminado, es decir, hacia la formación de esta sustancia, por lo que aumentan la concentración de CH_4(g) y el valor de la constante de equilibrio.

i) Si se introduce H_2(g) en el recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el H_2(g) añadido, es decir, hacia la formación de CH_4(g), por lo que aumentan la concentración de CH_4(g) y el valor de la constante de equilibrio.

7.18. Conteste verdadero o falso a las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:
a) En un recipiente de 1 L existen 2 mol de H_2(g) y 1 mol de I_2(g). El recipiente se calienta hasta una temperatura de equilibrio. Si la constante de equilibrio es $K = 4$ para:

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\ HI(g)$$

la reacción se desplazará de izquierda a derecha.
b) Para la misma reacción, la misma temperatura y la misma K, si inicialmente hay 2 mol de H_2(g), 1 mol de I_2(g) y 2 mol de HI(g) la reacción se desplazará de derecha a izquierda.
c) En las condiciones de b) se desplazará de izquierda a derecha.
d) Si inicialmente hay 35,4 mol de H_2(g) y 0,075 mol de HI(g) la reacción se desplazará de derecha a izquierda.
e) Si inicialmente hay 0,5 mol de H_2(g), 0,5 mol de I_2(g) y 0,5 mol de HI(g) la reacción se desplazará de izquierda a derecha.

(Valencia 1999)

a) Verdadero. Ya que como solo existen inicialmente las especies de la izquierda y en el equilibrio deben estar presentes todas las especies gaseosas, la reacción se desplaza de izquierda a derecha hacia la formación de HI que es la especie que falta.

b) Falso. Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante K:

$$Q = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0\ [I_2]_0} = \frac{2^2}{2 \cdot 1} = 2$$

Como se observa $Q < K$, y para que se alcance el equilibrio Q debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, por lo tanto, la reacción se desplaza de izquierda a derecha.

c) Verdadero. Se trata del caso opuesto al anterior.

d) Verdadero. Ya que como solo existen inicialmente las especies H_2 y HI y en el equilibrio deben estar presentes todas las especies gaseosas, la reacción se desplaza de derecha a izquierda hacia la formación de I_2 que es la especie que falta.

e) Verdadero. Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante K:

$$Q = \frac{0{,}5^2}{0{,}5 \cdot 0{,}5} = 1$$

Como se observa $Q < K$, se trata de la misma situación que la propuesta en el apartado b), por lo tanto, la reacción se desplaza de izquierda a derecha.

7.19. El etileno, C_2H_4, se prepara industrialmente mediante la descomposición térmica del etano:

$$C_2H_6(g) \leftrightarrows C_2H_4(g) + H_2(g)$$

A 1.000 K, la reacción está caracterizada por una constante de equilibrio, $K_c = 2{,}5$; y un cambio de entalpía, $\Delta H = 147$ kJ mol^{-1}. Si inicialmente, un reactor de 5,0 L de volumen contiene 40 g de C_2H_6. Calcule:

a) La presión en el interior del reactor una vez que se alcance el equilibrio.

b) Si una vez alcanzado el equilibrio, se añaden 25 g de $H_2(g)$, ¿cuál será la nueva presión una vez que se alcance el equilibrio nuevamente?

c) ¿Cómo afectará la expansión isoterma de la mezcla en equilibrio a las concentraciones finales de reactivos y productos?

(Valencia 1999) (Granada 2014)

a) El número de moles de C_2H_6 que se introducen inicialmente en el reactor es:

$$40 \text{ g } C_2H_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6}{30{,}0 \text{ g } C_2H_6} = 1{,}3 \text{ mol } C_2H_6$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
n_{inicial}	1,3	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}3 - x$	x	x
n_{total}	$(1{,}3 - x) + x + x = (1{,}3 + x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]} = \frac{\left(\frac{n_{C_2H_4}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{C_2H_6}}{V}\right)} = \frac{(n_{C_2H_4})\,(n_{H_2})}{(n_{C_2H_6})\,V}$$

Sustituyendo se obtiene que el número de moles tranformados es:

$$2{,}5 = \frac{x^2}{5 \cdot (1{,}3 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}2 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla es:

$$p = \frac{(1{,}3 + 1{,}2) \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 41 \text{ atm}$$

b) Al añadir H_2 al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el H_2 añadido, es decir hacia la formación de C_2H_6.

El número de moles de H_2 añadido es:

$$25\ \text{g H}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} = 12{,}5\ \text{mol H}_2$$

Teniendo en cuenta que el sistema en equilibrio contenía 1,3 mol de C_2H_6 y que se han añadido al reactor 12,5 mol de H_2 la nueva tabla de moles es:

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
n_{inicial}	1,3	—	12,5
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}3 - x$	x	$12{,}5 + x$
n_{total}	$(1{,}3 - x) + x + (12{,}5 + x) = (13{,}8 + x)$		

Procediendo de igual forma que en el apartado anterior:

$$2{,}5 = \frac{x \cdot (12{,}5 + x)}{5 \cdot (1{,}3 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}63\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla es:

$$p = \frac{(13{,}8 + 0{,}63)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{5\ \text{L}} = 2{,}3 \cdot 10^2\ \text{atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Al realizar en el sistema una expansión isoterma, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), se produce una disminución de la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de C_2H_4 y H_2.

7.20. En un recipiente vacío de 0,400 L se introducen 1,15 g de N_2O_4. Cuando se alcanza el equilibrio:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

a 100 °C, la presión en el interior del recipiente es de 1.300 mmHg. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c y el porcentaje de moles de N_2O_4 que ha reaccionado al alcanzarse el equilibrio a esa temperatura.

a) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 1,00 mol de N_2O_4 y 1,00 mol de NO_2 a 100 °C, calcule la composición de la mezcla en equilibrio (en moles).

b) Calcule el grado de disociación del N_2O_4 así como los moles de N_2O_4 que se han de introducir en un recipiente vacío de 1,00 L a 100 °C para que al alcanzarse el equilibrio la presión total sea de 3,00 atm.

(Valencia 1999) (Granada 2018)

El número de moles de N_2O_4 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$1{,}15\ \text{g N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol N}_2\text{O}_4}{92{,}0\ \text{g N}_2\text{O}_4} = 0{,}0125\ \text{mol N}_2\text{O}_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	0,0125	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}0125 - x$	$2x$
n_{total}	$(0{,}0125 - x) + 2x = (0{,}0125 + x)$	

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular la cantidad de N_2O_4 transformado:

$$(0{,}0125 + x)\ \text{mol} = \frac{1.300\ \text{mmHg} \cdot \dfrac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot 0{,}400\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 9{,}90 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

El porcentaje en moles de N_2O_4 transformado es:

$$\frac{9{,}90 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ N_2O_4\ \text{(transformado)}}{0{,}0125\ \text{mol}\ N_2O_4\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 79{,}2\ \%$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[N_2O_4] = \frac{(0{,}0125 - 9{,}90 \cdot 10^{-3})\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L}} = 6{,}50 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

$$[NO_2] = \frac{2 \cdot (9{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{mol})}{0{,}400\ \text{L}} = 4{,}95 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(4{,}95 \cdot 10^{-2})^2}{6{,}50 \cdot 10^{-3}} = 0{,}377$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0{,}377 \cdot [0{,}082 \cdot (100 + 273{,}15)] = 11{,}5$$

a) Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{(1{,}00/1{,}00)^2}{(1{,}00/1{,}00)} = 1$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, por lo que el sistema se desplaza hacia la izquierda. La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	1,00	1,00
$n_{\text{transformado}}$	—	$2x$
n_{formado}	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}00 + x$	$1{,}00 - 2x$

Teniendo en cuenta que el volumen es de 1,00 L y sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$\frac{(1{,}00 - 2x)^2}{1{,}00 + x} = 0{,}377 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}168\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{N_2O_4} = (1{,}00 + 0{,}168)\ \text{mol} = 1{,}17\ \text{mol}\ N_2O_4$$

$$n_{NO_2} = (1{,}00 - 2 \cdot 0{,}168)\ \text{mol} = 0{,}664\ \text{mol NO}_2$$

b) La tabla de moles en función del grado de disociación y del número de moles iniciales es:

	N_2O_4	NO_2
$n_{inicial}$	n	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—
$n_{formado}$	—	$2n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_{N_2O_4} = p\, y_{N_2O_4} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$p_{NO_2} = p\, y_{NO_2} = p\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = p\frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$K_p = \frac{p^2\dfrac{(2\alpha)^2}{(1+\alpha)^2}}{p\left(\dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación es:

$$11{,}5 = 3{,}0 \cdot \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}70 \rightarrow 70\ \%$$

Considerando comportamiento ideal, la expresión de la ecuación de estado viene dada por la expresión:

$$pV = n(1+\alpha)RT$$

El número de moles de N_2O_4 necesarios para conseguir los valores la presión y de α propuestos es:

$$n = \frac{3{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(1+0{,}70) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}058\ \text{mol N}_2\text{O}_4$$

(En Granada 2018 se omite el apartado b).

7.21. En un recipiente de 10 litros se introducen 2,0 mol de SO_2 y 1,0 mol de O_2. Se calienta el sistema hasta 1.000 K, alcanzándose el equilibrio:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ SO_3(g)$$

Por análisis volumétrico de la mezcla se determinó que el 63 % era SO_3. Calcule:
a) La composición de la mezcla gaseosa a 1.000 K.
b) La presión parcial de cada gas en la mezcla en equilibrio.
c) Los valores de K_p y K_c a dicha temperatura.

(Murcia 1999) (Cantabria 2014) (Málaga 2018)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{inicial}$	2,0	1,0	—
$n_{transformado}$	$2x$	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$2 - 2x$	$1 - x$	$2x$
n_{total}	$(2 - 2x) + (1 - x) + 2x = (3 - x)$		

Sabiendo que en el equilibrio el 63 % de la mezcla es SO_3 se puede determinar el valor de x:

$$\frac{2x}{3-x} = \frac{63 \text{ mol } SO_3 \text{ (formado)}}{100 \text{ mol } SO_3 \text{ (total)}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}72 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$n_{SO_3} = 2 \cdot (0{,}72 \text{ mol}) = 1{,}4 \text{ mol } SO_3$

$n_{SO_2} = (1 - 2 \cdot 0{,}72 \text{ mol}) = 0{,}56 \text{ mol } SO_2$

$n_{O_2} = (1 - 0{,}72 \text{ mol}) = 0{,}28 \text{ mol } O_2$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SO_3} = \frac{1{,}4 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 11{,}5 \text{ atm}$$

$$p_{SO_2} = \frac{0{,}56 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 4{,}6 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{0{,}28 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 2{,}3 \text{ atm}$$

c) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2 \, (p_{O_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(11{,}5)^2}{(4{,}6)^2 \cdot 2{,}3} = 2{,}7$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \, [O_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{1{,}4}{10}\right)^2}{\left(\frac{0{,}56}{10}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}28}{10}\right)} = 2{,}2 \cdot 10^2$$

7.22. En un recipiente vacío se introduce una cantidad de hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato de sodio). Se cierra herméticamente el recipiente y se calienta hasta que la temperatura se estabiliza al llegar a 120 °C, en ese momento la presión interior alcanza los 1.720 mmHg.
¿Qué proceso químico tiene lugar en el interior del recipiente? ¿Cuál será su constante de equilibrio, referida a la presión?

(Galicia 1999)

A 120 °C se alcanza el equilibrio:

$$2 \, NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
$n_{inicial}$	n	—	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—	—
$n_{formado}$	—	x	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - 2x$	x	x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{H_2O})\ (p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{r} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{1.720\ \text{mmHg}}{2} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}13\ \text{atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (1{,}13)^2 = 1{,}28$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

7.23. Para la reacción:

$SbCl_5(g) \leftrightarrows SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ a 182 °C, $K_p = 9{,}324 \cdot 10^{-2}$ atm.

En un recipiente de 0,400 L se introducen 0,200 mol de $SbCl_5$ y su temperatura se eleva a 182 °C hasta que se establece el equilibrio. Una vez establecido este, calcule:

a) La concentración de las especies presentes.

b) La presión de la mezcla gaseosa.

(Extremadura 1999)

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (9{,}324 \cdot 10^{-2}) \cdot [0{,}082 \cdot (182 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}50 \cdot 10^{-3}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$SbCl_5$	$SbCl_3$	Cl_2
$n_{inicial}$	0,200	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}200 - x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3]\ [Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de x:

$$2{,}50 \cdot 10^{-3} = \frac{\frac{x}{0{,}400} \cdot \frac{x}{0{,}400}}{\frac{0{,}200 - x}{0{,}400}} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}37 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = \frac{1{,}37 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L}} = 0{,}0343\ \text{M}$$

$$[SbCl_5] = \frac{(0{,}20 - 1{,}37\cdot10^{-2})\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L}} = 0{,}466\ \text{M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}0343\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(182 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}28\ \text{atm}$$

$$p_{SbCl_5} = (0{,}466\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(182 + 273{,}15)\ \text{K} = 17{,}4\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (1{,}28 + 1{,}28 + 17{,}4)\ \text{atm} = 20{,}0\ \text{atm}$$

7.24. La formación de tetraóxido de dinitrógeno gas se explica mediante la formulación de dos equilibrios consecutivos:
a) Monóxido de nitrógeno gas más oxígeno molecular gas para dar dióxido de nitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p1} = 5{,}0\cdot10^{-13}$ a una temperatura de 700 K.
b) Dióxido de nitrógeno gas para dar tetraóxido de dinitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p2} = 1{,}82\cdot10^{-5}$ a una temperatura de 700 K.
¿Qué relación guardan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores con la constante de equilibrio que las engloba?

(Galicia 2000)

El primer equilibrio es:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{NO})^2\ (p_{O_2})} = 5{,}0\cdot10^{-13}$$

El segundo equilibrio es:

$$2\ NO_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_2} = \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2} = 1{,}82\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el término p_{NO_2} es el único que es común en ambas constantes, por lo tanto, despejándolo en K_{p_1} y K_{p_2} e igualando se obtiene:

$$\left.\begin{aligned}(p_{NO_2})^2 &= K_{p_1}(p_{NO})^2\ (p_{O_2})\\ (p_{NO_2})^2 &= \frac{p_{N_2O_4}}{K_{p_2}}\end{aligned}\right\} \rightarrow \quad K_{p_1}\cdot K_{p_2} = \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO})^2\ (p_{O_2})} = K_p$$

Esta constante de equilibrio corresponde a la reacción global:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (5{,}0\cdot10^{-13})\cdot(1{,}82\cdot10^{-5}) = 9{,}1\cdot10^{-18}$$

7.25. Se considera el equilibrio:

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$$

Un recipiente de un litro de capacidad contiene inicialmente un mol de fosgeno, $COCl_2$, en equilibrio con un mol de monóxido de carbono y 0,25 mol de dicloro, a una temperatura *T*. Se desea doblar el número de moles de CO añadiendo fosgeno ¿Cuánto $COCl_2$ debería añadirse si la temperatura se mantiene constante?

(Extremadura 2000)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de K_c es:

$$K_c = \frac{1{,}0 \cdot 0{,}25}{1{,}0} = 0{,}25$$

Llamando n a la cantidad de $COCl_2$ a añadir al equilibrio anterior, la tabla de moles correspondiente es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$n_{inicial}$	$1{,}0 + n$	1,0	0,25
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$(1{,}0 + n) - x$	$1{,}0 + x$	$0{,}25 + x$

Como se desea que el número de moles de CO sea el doble:

$$(1{,}0 + x)\text{ mol CO} = 2{,}0\text{ mol CO} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}0\text{ mol CO}$$

La cantidad de $COCl_2$ a añadir es:

$$0{,}25 = \frac{(1{,}0 + 1{,}0) \cdot (1{,}0 + 0{,}25)}{n} \quad \rightarrow \quad n = 10\text{ mol } COCl_2$$

7.26. Para el equilibrio, $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrows 2\,HI(g)$ a 400 °C, la constante $K_c = 64$.
Calcule los gramos de HI que se formarán cuando en un recipiente cerrado, se mezclen 2,0 mol de I_2 con 2,0 mol de H_2 y se deje que se alcance el equilibrio a esa temperatura.

(Canarias 2000)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I_2	H_2	HI
$n_{inicial}$	2,0	2,0	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$2{,}0 - x$	$2{,}0 - x$	$2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2]\,[H_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$64 = \frac{(2x)^2}{(2{,}0 - x)^2} \quad \rightarrow \quad 2x = 3{,}2\text{ mol HI}$$

La masa de HI que se forma es:

$$3{,}2\text{ mol HI} \cdot \frac{127{,}9\text{ g HI}}{1\text{ mol HI}} = 4{,}1 \cdot 10^2\text{ g HI}$$

7.27. A temperaturas elevadas el pentafluoruro de bromo, BrF_5, se descompone rápidamente de acuerdo a la ecuación química:

$$2\ BrF_5(g) \leftrightarrows Br_2(g) + 5\ F_2(g)$$

En un recipiente de 10,0 L, herméticamente cerrado, se inyectaron 0,100 mol del pentafluoruro y se dejó que el sistema alcanzase el equilibrio calentándolo hasta 1.500 K. Si en el equilibrio la presión de los gases encerrados en el recipiente era de 2,12 atm, calcule:

a) El número total de moles gaseosos existentes en el equilibrio.

b) El número de moles de cada gas.

c) Las presiones parciales correspondientes a cada gas.

d) Los valores de K_c y K_p a la citada temperatura.

(Murcia 2000) (Cantabria 2015)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	BrF_5	Br_2	F_2
$n_{inicial}$	0,100	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—
$n_{formado}$	—	x	$5x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}100 - 2x$	x	$5x$
n_{total}	$(0{,}100 - 2x) + x + 5x = (0{,}100 + 4x)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0{,}100 + 4x) = \frac{2{,}12\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0181\ \text{mol}$$

El número de moles en el equilibrio es:

$$n_{total} = (0{,}100 + 4 \cdot 0{,}0181)\ \text{mol} = 0{,}172\ \text{mol}$$

b) La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{BrF_5} = (0{,}100 - 2 \cdot 0{,}018)\ \text{mol} = 0{,}0638\ \text{mol}\ BrF_5$$

$$n_{Br_2} = 0{,}0181\ \text{mol}\ Br_2$$

$$n_{F_2} = (5 \cdot 0{,}0181)\ \text{mol} = 0{,}0905\ \text{mol}\ F_2$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{BrF_5} = \frac{0{,}0638\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}785\ \text{atm}$$

$$p_{Br_2} = \frac{0{,}0181\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}223\ \text{atm}$$

$$p_{F_2} = \frac{0{,}0905\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 1{,}11\ \text{atm}$$

d) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{F_2})^5\ (p_{Br_2})}{(p_{BrF_5})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1{,}11)^5 \cdot 0{,}223}{(0{,}785)^2} = 0{,}610$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[F_2]^5\,[Br_2]}{[BrF_5]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}0905}{10}\right)^5 \cdot \frac{0{,}0181}{10}}{\left(\frac{0{,}0638}{10}\right)^2} = 2{,}70\cdot 10^{-9}$$

7.28. Cuando se calienta cloruro de amonio sólido en un recipiente cerrado a 275 °C, se descompone según la reacción:

$$NH_4Cl(s) \leftrightarrows NH_3(g) + HCl(g)$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total en el interior del recipiente es de 0,180 atm. Calcule las cantidades de NH_4Cl, HCl y NH_3 cuando se alcanza el equilibrio en los siguientes casos:

a) En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de NH_4Cl y se calienta a 275 °C.

b) En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de NH_4Cl, 10,0 g de HCl y 10,0 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

c) En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de NH_4Cl y 10,0 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

(Valencia 2000)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{HCl})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de NH_3 y HCl en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{total} &= p_{NH_3} + p_{HCl} \\ p_{NH_3} &= p_{HCl} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{NH_3} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{0{,}180\text{ atm}}{2} = 0{,}0900\text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0{,}0900)^2 = 8{,}10\cdot 10^{-3}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados es:

$$x = \frac{0{,}0900\text{ atm}\cdot 10{,}0\text{ L}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(275+273{,}15)\text{ K}} = 0{,}0200\text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$0{,}0200\text{ mol } NH_3 \cdot \frac{17{,}0\text{ g } NH_3}{1\text{ mol } NH_3} = 0{,}340\text{ g } NH_3$$

$$0{,}0200\text{ mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\text{ g HCl}}{1\text{ mol HCl}} = 0{,}730\text{ g HCl}$$

$$10{,}0\text{ g } NH_4Cl - \left(0{,}0200\text{ mol } NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5\text{ g } NH_4Cl}{1\text{ mol } NH_4Cl}\right) = 8{,}93\text{ g } NH_4Cl$$

b) En el caso de que además de NH_4Cl, el recipiente contenga inicialmente NH_3 y HCl, las presiones parciales de estas sustancias son, considerando comportamiento ideal, respectivamente:

$$p_{NH_3} = \frac{10{,}0\text{ g } NH_3 \cdot \frac{1\text{ mol } NH_3}{17{,}0\text{ g } NH_3}\cdot(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(275+273{,}15)\text{ K}}{10{,}0\text{ L}} = 2{,}64\text{ atm}$$

$$p_{HCl} = \frac{10\text{ g HCl}\,\frac{1\text{ mol HCl}}{36{,}5\text{ g HCl}}\cdot(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(275+273{,}15)\text{ K}}{10{,}0\text{ L}} = 1{,}23\text{ atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_p, para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{NH_3})_0\ (p_{HCl})_0 = 1{,}23 \cdot 2{,}64 = 3{,}25$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador y para ello el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de NH_4Cl).

La tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
$p_{inicial}$	n	2,64	1,23
$p_{transformado}$	—	y	y
$p_{formado}$	x	—	—
$p_{equilibrio}$	$n + x$	$2{,}64 - y$	$1{,}23 - y$

Llamando y a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$8{,}10 \cdot 10^{-3} = (2{,}64 - y) \cdot (1{,}23 - y) \qquad \rightarrow \qquad y = 1{,}22 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{1{,}22 \text{ atm} \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}273 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10{,}0 \text{ g } NH_3 - \left(0{,}273 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{17{,}0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3}\right) = 5{,}36 \text{ g } NH_3$$

$$10{,}0 \text{ g HCl} - \left(0{,}273 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36{,}5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}}\right) = 0{,}0355 \text{ g HCl}$$

$$10{,}0 \text{ g } NH_4Cl + \left(0{,}273 \text{ mol } NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl}\right) = 24{,}6 \text{ g } NH_4Cl$$

b) Si además de $NH_4Cl(s)$, el recipiente contiene inicialmente NH_3, considerando comportamiento ideal, la presión parcial que ejerce esta sustancia es:

$$p_{NH_3} = \frac{10{,}0 \text{ g } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}}{10{,}0 \text{ L}} = 2{,}64 \text{ atm}$$

Para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la derecha ya que falta HCl, y la tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
$p_{inicial}$	n	2,64	—
$p_{transformado}$	x	—	—
$p_{formado}$	—	y	y
$p_{equilibrio}$	$n - x$	$2{,}64 + y$	y

Llamando y a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$8{,}10 \cdot 10^{-3} = y \cdot (2{,}64 + y) \qquad \rightarrow \qquad y = 3{,}07 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{(3{,}07 \cdot 10^{-3} \text{ atm}) \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}} = 6{,}83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10{,}0\ \text{g NH}_3 + \left(6{,}83\cdot10^{-4}\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3}\right) = 10{,}0\ \text{g NH}_3$$

$$6{,}83\cdot10^{-4}\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}0249\ \text{g HCl}$$

$$10{,}0\ \text{g NH}_4\text{Cl} - \left(6{,}83\cdot10^{-4}\ \text{mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 9{,}96\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

7.29. A 473 K y 2,0 atm, el PCl_5 se disocia en un 50 % en PCl_3 y Cl_2, según la reacción:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcule:

a) Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio.

b) Los valores de las constantes K_c y K_p.

c) El grado de disociación y las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio si la presión fuera de 3,0 atm y la misma temperatura.

(Castilla y León 2001) (Cantabria 2017)

a) La tabla de moles del equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{PCl_3})\,(p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{PCl_5})} = p\,\frac{\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\cdot\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Los valores de las presiones parciales son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = p\,\frac{\alpha}{(1+\alpha)} = 2{,}0\ \text{atm}\cdot\frac{0{,}50}{(1+0{,}50)} = 0{,}67\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = p\,\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} = 2{,}0\ \text{atm}\cdot\frac{(1-0{,}50)}{(1+0{,}50)} = 0{,}67\ \text{atm}$$

b) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 2{,}0\cdot\frac{(0{,}50)^2}{1-(0{,}50)^2} = 0{,}67$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}67 \cdot (0{,}082 \cdot 473)^{-1} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$$

c) Si la presión total es de 3,0 atm a la misma temperatura, el valor del grado de disociación se obtiene a partir de la expresión de la constante de equilibrio K_p:

$$0{,}67 = 3{,}0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}43 \rightarrow 43\ \%$$

Los valores de las nuevas presiones parciales son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 3{,}0\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}43}{(1+0{,}43)} = 0{,}90\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = p\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} = 3{,}0\ \text{atm} \cdot \frac{(1-0{,}43)}{(1+0{,}43)} = 1{,}2\ \text{atm}$$

(En el problema propuesto en Cantabria 2017 se añade el apartado c)).

7.30. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción entre el I_2 y el H_2 para formar HI tiene valor 50 a 448 °C.
a) Calcule en qué proporción molar se han de mezclar I_2 con H_2 a dicha temperatura para que reaccione el 80 % de la cantidad de I_2 mezclada.
b) Indique cuál sería dicha proporción molar si la presión se elevase hasta alcanzar un valor doble que la del apartado anterior.

(Castilla y León 2001)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I_2	H_2	HI
$n_{inicial}$	n_{I_2}	n_{H_2}	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$n_{I_2} - x$	$n_{H_2} - x$	$2x$

El equilibrio correspondiente a la formación de HI es:

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\ HI(g)$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2]\,[H_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$50 = \frac{(2x)^2}{(n_{I_2} - x)\,(n_{H_2} - x)}$$

Si el valor de $x = 0{,}80\ n_{I_2}$, la expresión anterior queda como:

$$50 = \frac{(2 \cdot 0{,}80\ n_{I_2})^2}{(n_{I_2} - 0{,}80\ n_{I_2}) \cdot (n_{H_2} - 0{,}80\ n_{I_2})}$$

Simplificando y reordenando se obtiene:

$$\frac{n_{H_2} - 0{,}80\ n_{I_2}}{n_{I_2}} = \frac{1{,}6^2}{50 \cdot 0{,}20} \quad \rightarrow \quad \frac{n_{H_2}}{n_{I_2}} - 0{,}80 = 0{,}26 \quad \rightarrow \quad \frac{n_{H_2}}{n_{I_2}} = 1{,}1$$

b) Se trata de un equilibrio en el los coeficientes de las especies gaseosas son los mismos en ambos lados de la reacción ($\Delta\nu = 0$), lo cual quiere decir que este tipo de equilibrios no se ven afectados por las variaciones de presión o volumen, por tanto, la proporción es la misma que la anterior.

7.31. El hidrogenosulfuro de amonio, $NH_4HS(s)$, es un compuesto inestable que se descompone fácilmente en amoníaco, $NH_3(g)$, y sulfuro de hidrógeno, $H_2S(g)$.

$$NH_4HS(s) \leftrightarrows NH_3(g) + H_2S(g)$$

Se conocen los siguientes datos termodinámicos, a 25 °C:

Compuesto	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
$NH_4HS(s)$	–156,9	113,4
$NH_3(g)$	–45,9	192,6
$H_2S(g)$	–20,4	205,6

a) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es exotérmico o endotérmico.
b) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es espontáneo o no espontáneo.
c) Determine la constante de equilibrio K_p para esta reacción a 25 °C.
d) Suponga que se coloca 1,00 mol de $NH_4HS(s)$ en un recipiente vacío de 25,00 L y se cierra este, ¿cuál será la presión reinante en el recipiente cuando se haya llegado al equilibrio a la temperatura de 25 °C? (Dato. Considere despreciable el volumen de $NH_4HS(s)$).

(Murcia 2001)

a) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción anterior:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(H_2S) + \Delta_f H°(NH_3)] - \Delta_f H°(NH_4HS) =$$

$$= \left(1\text{ mol } H_2S \cdot \frac{-20{,}4\text{ kJ}}{\text{mol } H_2S}\right) + \left(1\text{ mol } NH_3 \cdot \frac{-45{,}9\text{ kJ}}{\text{mol } NH_3}\right) - \left(1\text{ mol } NH_4HS \cdot \frac{-156{,}9\text{ kJ}}{\text{mol } NH_4HS}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 90{,}6\text{ kJ mol}^{-1}$, y como $\Delta H° > 0$, se trata de un proceso endotérmico.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Previamente, es necesario conocer el valor de la variación de entropía de la reacción. Esta puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción anterior:

$$\Delta S° = [\,S°(H_2S) + S°(NH_3)] - S°(NH_4HS) =$$

$$= \left(1\text{ mol } H_2S \cdot \frac{205{,}6\text{ J}}{\text{K mol } H_2S}\right) + \left(1\text{ mol } NH_3 \cdot \frac{192{,}6\text{ J}}{\text{K mol } NH_3}\right) - \left(1\text{ mol } NH_4HS \cdot \frac{113{,}4\text{ J}}{\text{K mol } NH_4HS}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 284{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25 °C es:

$$\Delta G° = (90{,}6\text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273{,}15)\text{ K} \cdot (284{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}} = 5{,}69\text{ kJ mol}^{-1}$$

Como se observa, $\Delta G° > 0$, por tanto, se trata de un proceso no espontáneo a 25°C.

c) La relación entre K_p y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de K_p es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{5{,}69\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}101$$

d) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
n_{inicial}	1,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}00 - x$	x	x

De acuerdo con la estequiometría de la reacción se deduce que:

$$p_{NH_3} = p_{H_2S} = p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{H_2S}) = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{0{,}101} = 0{,}318\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{NH_3} + p_{H_2S} = 2\cdot(0{,}318\ \text{atm}) = 0{,}636\ \text{atm}$$

7.32. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 mmol de H_2S y 5,48 mmol de CH_4, junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a 700 °C y 762 mmHg:

$$2\ H_2S(g) + CH_4(g) \leftrightarrows 4\ H_2(g) + CS_2(g)$$

La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual la velocidad de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 mmol de CS_2.

a) Calcule las constantes K_p, K_c y K_y a 700 °C.

b) Explique cómo afectaría al equilibrio:

b1) Un aumento de la presión total.

b2) Una disminución de la concentración de CH_4.

b3) Un aumento de la temperatura si, a 700 °C, el proceso es exotérmico.

c) Dados los valores de las entalpías de formación estándar (kJ mol^{-1}): $H_2S(g) = -20{,}2$; $CH_4(g) = -74{,}9$ y $CS_2(g) = 115{,}60$; calcule la variación de entalpía de la reacción a 25 C, suponiendo que la entalpía es independiente de la temperatura.

d) Para las moléculas de H_2S, CH_4 y CS_2, que intervienen en el equilibrio, establezca las estructuras de Lewis y prediga sus estructuras geométricas haciendo uso del modelo de Repulsión de los pares de Electrones de la Capa de Valencia. Indique, razonadamente, si disponen o no de momento dipolar neto.

(Extremadura 2001) (Asturias 2002) (Extremadura 2003) (Sevilla 2013) (Sevilla 2014)

a) La tabla de especies en el equilibrio expresada en mmol es:

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
n_{inicial}	11,02	5,48	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	x	—	—
n_{formado}	—	—	$4x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$11{,}02 - 2x$	$5{,}48 - x$	$4x$	x

Sabiendo que, $x = 0{,}711$ mmol, las cantidades en el equilibrio son:

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
$n_{equilibrio}$	9,60	4,77	2,84	0,711

La cantidad total en el equilibrio es:

$$n_{total} = (9{,}60 + 4{,}77 + 2{,}84 + 0{,}711)\ \text{mmol} = 17{,}9\ \text{mmol}$$

y las respectivas fracciones molares son:

$$y_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{n_{total}} = \frac{9{,}60\ \text{mmol}}{17{,}9\ \text{mmol}} = 0{,}536 \qquad y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{total}} = \frac{4{,}77\ \text{mmol}}{17{,}9\ \text{mmol}} = 0{,}266$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{2{,}84\ \text{mmol}}{17{,}9\ \text{mmol}} = 0{,}159 \qquad y_{CS_2} = \frac{n_{CS_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}711\ \text{mmol}}{17{,}9\ \text{mmol}} = 0{,}0397$$

La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, K_y, es:

$$K_y = \frac{(y_{CS_2})\,(y_{H_2})^4}{(y_{CH_4})\,(y_{H_2S})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio K_y es:

$$K_y = \frac{0{,}0397 \cdot (0{,}159)^4}{0{,}266 \cdot (0{,}536)^2} = 3{,}35 \cdot 10^{-4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), en el equilibrio:

$$p_{CS_2} = p\ y_{CS_2} = 762\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot 0{,}0397 = 0{,}0398\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = p\ y_{H_2} = 762\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot 0{,}159 = 0{,}159\ \text{atm}$$

$$p_{CH_4} = p\ y_{CH_4} = 762\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot 0{,}266 = 0{,}266\ \text{atm}$$

$$p_{CH_4} = p\ y_{H_2S} = 762\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot 0{,}536 = 0{,}536\ \text{atm}$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_p, es:

$$K_p = \frac{(p_{CS_2})\,(p_{H_2})^4}{(p_{CH_4})\,(p_{H_2S})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}0398 \cdot (0{,}159)^4}{0{,}266 \cdot (0{,}536)^2} = 3{,}35 \cdot 10^{-4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 5 - 3 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = (3{,}35 \cdot 10^{-4}) \cdot [0{,}082 \cdot (700 + 273{,}15)]^{-2} = 5{,}26 \cdot 10^{-8}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

b1) Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de CH_4 y H_2S.

b2) Si disminuye la concentración de CH_4, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia la formación de CH_4 y H_2S.

b3) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de CH_4 y H_2S.

c) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

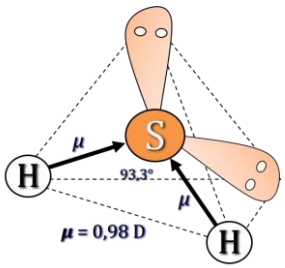
Para la reacción anterior:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CS_2) - [2\, \Delta_f H°(H_2S) + \Delta_f H°(CH_4)] =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CS_2 \cdot \frac{115{,}60 \text{ kJ}}{\text{mol } CS_2}\right) - \left(2 \text{ mol } H_2S \cdot \frac{-20{,}2 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2S}\right) - \left(1 \text{ mol } CH_4 \cdot \frac{-74{,}9 \text{ kJ}}{\text{mol } CH_4}\right) = 0{,}300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del H_2(g) ya que, por convenio, su valor es nulo.

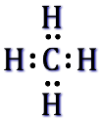
d) La estructura de Lewis de la molécula de sulfuro de dihidrógeno es:

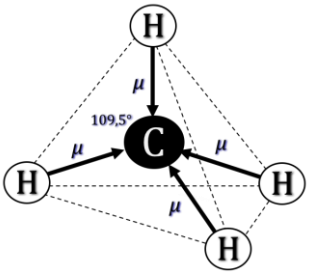


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2S es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el azufre (χ = 2,58) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 0,978 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de metano es:

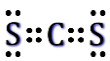


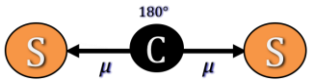


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Como el carbono (χ = 2,55) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de disulfuro de carbono es:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CS_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.

Como el azufre ($\chi = 2{,}58$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

(Los apartados a) y b) de este problema han sido propuestos en O.Q.N. Ciudad Real 1997. En Asturias 2002 se dan las cantidades inciales en gramos. Los apartados c) y d) solo han aparecen en el problema propuesto en Sevilla 2013 y Sevilla 2014).

7.33. Las baterías de iones de litio (baterías Li-ion), son dispositivos diseñados para almacenamiento de energía eléctrica que emplean como electrolito una sal de litio que consigue los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo. La ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, junto con el poco efecto memoria que sufren o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han permitido diseñar acumuladores ligeros, de pequeño tamaño y variadas formas, con un alto rendimiento, especialmente adaptados a las aplicaciones de la industria electrónica que se ha popularizado en aparatos como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, lectores de música, etc. Un electrolito en dichas baterías es el hexafluorofosfato de litio, $LiPF_6$, siendo uno de sus precursores el pentacloruro de fósforo, PCl_5.
En un recipiente de 200 mL se introducen 3,13 g de PCl_5 y se calienta a 450 K, se establece el equilibrio cuando la presión llega a 3,69 atm, siendo la reacción que tiene lugar la siguiente:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcule:
a) Las constantes K_p y K_c.
b) El grado de disociación del PCl_5 a 450 K y a una presión total de 5,00 atm, partiendo inicialmente de PCl_5.
c) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 0,100 mol de PCl_3, 0,100 mol de Cl_2 y 0,100 mol de PCl_5 y se calienta a 450 K, ¿cuál será la composición del equilibrio?
d) La cantidad de hexafluorofosfato de litio que se obtendría, en el caso de hacer reaccionar los gases del recipiente anterior con cantidad suficiente de fluoruro de litio, siendo la ecuación (no ajustada) la siguiente, $PCl_5 + LiF \rightarrow LiPF_6 + LiCl$.

(Valencia 2001) (Galicia 2016)

a) El número de moles de PCl_5 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$3{,}13 \text{ g } PCl_5 \cdot \frac{1 \text{ mol } PCl_5}{208{,}5 \text{ g } PCl_5} = 0{,}0150 \text{ mol } PCl_5$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,0150	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}0150 - x$	x	x
n_{total}	$(0{,}0150 - x) + x + x = (0{,}0150 + x)$		

A partir de la presión total de la mezcla se obtiene el número de moles formados, x. Considerando comportamiento ideal:

$$(0{,}0150 + x) = \frac{3{,}69 \text{ atm} \cdot 200 \text{ mL}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 450 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \quad \rightarrow \quad x = 5{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{(5{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 450 \text{ K}}{0{,}200 \text{ L}} = 0{,}923 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_5} = \frac{(0{,}0150 - 5{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 450 \text{ K}}{0{,}200 \text{ L}} = 1{,}85 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}923)^2}{1{,}85} = 0{,}461$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{n_{PCl_3}}{V}\right)\left(\frac{n_{Cl_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{PCl_5}}{V}\right)} = \frac{(n_{PCl_3})(n_{Cl_2})}{(n_{PCl_5})\,V}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(5{,}00\cdot 10^{-3})^2}{(0{,}0150 - 5{,}00\cdot 10^{-3})\cdot 0{,}200} = 1{,}25\cdot 10^{-2}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\,y_i$$

Las presiones parciales de todas las especies son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = p\frac{x}{n+x} = p\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} = p\frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$p_{PCl_5} = p\frac{n-x}{n+x} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(p\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)\left(p\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{\left(p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación a 450 K es:

$$0{,}461 = 5{,}00\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}291 \;\rightarrow\; 29{,}1\ \%$$

c) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0\,[Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{(n_{PCl_3})_0\,(n_{Cl_2})_0}{V\,(n_{PCl_5})_0} = \frac{(0{,}100)^2}{1{,}00\cdot 0{,}100} = 0{,}100$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el el numerador ya aumentando el denominador, por lo que el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de PCl_5).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	0,100	0,100	0,100
$n_{transformado}$	—	x	x
$n_{formado}$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}100 + x$	$0{,}100 - x$	$0{,}100 - x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el número de moles transformados, x:

$$1{,}25\cdot 10^{-2} = \frac{(0{,}100 - x)^2}{1{,}00\cdot(0{,}100 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 5{,}59\cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 5{,}59 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}0441\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = (0{,}100 + 5{,}59 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}156\ \text{mol}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del $LiPF_6$ es:

$$PCl_5 + 6\ LiF \rightarrow LiPF_6 + 5\ LiCl$$

Relacionando PCl_5 con $LiPF_6$:

$$0{,}156\ \text{mol}\ PCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ LiPF_6}{1\ \text{mol}\ PCl_5} \cdot \frac{152{,}0\ \text{g}\ LiPF_6}{1\ \text{mol}\ LiPF_6} = 23{,}7\ \text{g}\ LiPF_6$$

(En el problema propuesto en Galicia 2016 se añade el apartado d) y la primera parte del enunciado).

7.34. Las constantes de equilibrio, a 1.273 K, de las siguientes reacciones:

a) $C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$

b) $CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2O(g)$

son, respectivamente, 121,5 y 1,59.

A partir de estos datos calcule, a 1.273 K, la constante de equilibrio de la reacción:

$C(s) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2(g)$

(Valencia 2001)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\ (p_{H_2})}{(p_{H_2O})}$$

La expresión de la constante K_p para cada uno de las reacciones propuestas es:

$$K_{p_a} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 121{,}5 \qquad K_{p_b} = \frac{(p_{H_2O})\ (p_{CO})}{(p_{CO_2})\ (p_{H_2})} = 1{,}59$$

Como se observa, el término p_{CO_2} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por tanto, despejando dicho valor en K_{p_a} y K_{p_b} e igualando se obtiene:

$$\left.\begin{aligned} p_{CO_2} &= \frac{(p_{CO})^2}{K_{p_a}} \\ p_{CO_2} &= \frac{1}{K_{p_b}} \cdot \frac{(p_{H_2O})\ (p_{CO})}{(p_{H_2})} \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{K_{p_a}}{K_{p_b}} = \frac{(p_{H_2})\ (p_{CO})}{(p_{H_2O})} = K_p$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{121{,}5}{1{,}59} = 76{,}4$$

7.35. El NO_2 es de color pardo y el N_2O_4 es incoloro. Cuando se tiene un recipiente que contiene NO_2 y N_2O_4 en equilibrio, se aprecia que su color se oscurece al introducirlo en agua caliente. Indique si el proceso, 2 $NO_2 \leftrightarrows N_2O_4$, es exotérmico o endotérmico.

(Valencia 2001)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

El hecho de que en agua caliente la mezcla tenga un color pardo y que sin agua caliente sea incolora, indica que a temperaturas altas el equilibrio está desplazado hacia la formación de NO_2, (pardo-rojizo), mientras que a temperaturas bajas el equilibrio está desplazado hacia la formación de N_2O_4 (incoloro). De acuerdo con el Principio de Le Châtelier, un sistema en el que un aumento de la temperatura desplace el equilibrio hacia la formación de los reactivos y un descenso de la misma hacia los productos, indica que el proceso es exotérmico.

Otra forma de justificarlo es, como en la reacción de dimerización, dos moléculas de NO_2 se unen para formar una molécula de N_2O_4. Teniendo en cuenta que siempre que se forma un enlace se desprende energía, la dimerización del NO_2 debe ser un proceso exotérmico, $\Delta H < 0$.

7.36. En una cámara de reacción de 80 L de capacidad se introducen 2,5 mol de $SbCl_5(g)$ y se calienta a 450 K. A esta temperatura y a la presión de 1,5 atm, el $SbCl_5$ se disocia un 30 % según la reacción:

$$SbCl_5(g) \leftrightarrows SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcule:

a) Las constantes K_p y K_c a 450 K.

b) Si manteniendo la temperatura constante, el volumen se reduce a la mitad, ¿cuáles son los moles de cada sustancia en el equilibrio? Compare los resultados obtenidos y justifíquelos.

c) Suponiendo que para la reacción anterior fuese $\Delta H < 0$, ¿cómo esperaría que fuese

(Canarias 2001)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	$SbCl_5$	$SbCl_3$	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{SbCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{SbCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{SbCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{SbCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\cdot\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1{,}5 \cdot \frac{(0{,}30)^2}{1-(0{,}30)^2} = 0{,}15$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\,\Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}15 \cdot (0{,}082 \cdot 450)^{-1} = 4{,}1\cdot 10^{-3}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se duplica. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $SbCl_5$.

Si a la misma temperatura, la presión es el doble de la anterior (3,0 atm), el grado de disociación, según lo que predice el principio de Le Châtelier, será menor, tal como se demuestra a continuación con este cálculo:

$$0{,}15 = 3{,}0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}22 \rightarrow 22\ \%$$

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de cada una de las especies implicadas en el equilibrio para las dos presiones propuestas:

		$p = 1{,}5$ atm	$p = 3{,}0$ atm
n_{SbCl_5}	$n\ (1-\alpha)$	$2{,}5 \cdot (1-0{,}30) = 1{,}75$ mol	$2{,}5 \cdot (1-0{,}22) = 1{,}95$ mol
$n_{SbCl_3} = n_{Cl_2}$	$n\alpha$	$2{,}5 \cdot 0{,}30 = 0{,}75$ mol	$2{,}5 \cdot 0{,}22 = 0{,}55$ mol

Como se observa, al disminuir el volumen (aumentar la presión), el número de moles de $SbCl_5$ aumenta, mientras que disminuyen los de $SbCl_3$ y Cl_2.

c) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso exotérmico, si T disminuye, K_p aumenta.

7.37. La siguiente mezcla en equilibrio:

$$CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2O(g)$$

está contenida a 1.007 °C en un recipiente de 6,00 L de capacidad. Las presiones parciales de las sustancias reaccionantes son (atm): $p_{CO_2} = 6{,}31$; $p_{H_2} = 21{,}1$; $p_{CO} = 84{,}2$ y $p_{H_2O} = 31{,}6$.

Se ha quitado bastante dióxido de carbono del recipiente hasta reducir, manteniendo la temperatura constante, la presión parcial del CO a 63,0 atm.

a) Calcule la presión parcial del CO_2 en el nuevo sistema en equilibrio.

b) Para la reacción propuesta, ¿cómo se relacionan entre sí las constantes K_c y K_p?

c) Suponiendo que el volumen del nuevo sistema en equilibrio tras comprimirlo con un pistón, se ha reducido hasta los 3,00 L, ¿cuál será la nueva presión parcial del CO_2?

(Canarias 2002)

a) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2O})}{(p_{CO_2})\,(p_{H_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{84{,}2 \cdot 31{,}6}{6{,}31 \cdot 21{,}1} = 20{,}0$$

Llamando x a la presión de CO_2 extraída y teniendo en cuenta que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de CO_2, la nueva tabla de presiones es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
$p_{inicial}$	$6{,}31 - x$	21,1	84,2	31,6
$p_{transformado}$	—	—	p	p
$p_{formado}$	p	p	—	—
$p_{equilibrio}$	$(6{,}31 - x) + p$	$(21{,}1 + p)$	$(84{,}2 - p)$	$(31{,}6 - p)$

La presión del CO en el equilibrio permite calcular el resto de las presiones:

$$p_{CO} = 63{,}0 \text{ atm} = (84{,}2 - p) \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p = 21{,}2 \text{ atm}$$

Los valores del resto de la presiones parciales son:

$$p_{H_2O} = (31{,}6 - 21{,}2) \text{ atm} = 10{,}4 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = (21{,}1 + 21{,}2) \text{ atm} = 42{,}3 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = (6{,}31 - x) + 21{,}2 = (27{,}5 - x) \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene la cantidad de CO_2 a extraer:

$$20{,}0 = \frac{63{,}0 \cdot 10{,}4}{(27{,}5 - x) \cdot 42{,}3} \quad \rightarrow \quad x = 26{,}7 \text{ atm}$$

El valor de la presión del CO_2 en el equilibrio es:

$$p_{CO_2} = (27{,}5 - 26{,}7) \text{ atm} = 0{,}800 \text{ atm}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $- \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 0$

Se obtiene que:

$$K_p = K_c = 20{,}0$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}$$

Como se observa, el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio. Por tanto, si a temperatura constante el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se duplica, luego la nueva presión del CO_2 es:

$$p_{CO_2} = 2 \cdot (0{,}800 \text{ atm}) = 1{,}60 \text{ atm}$$

7.38. La constante de equilibrio de la reacción que se indica es 0,022 a 200 °C y 34,2 a 500 °C:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a) Indique si el PCl_5 es más estable, es decir, se descompone más o menos a temperatura alta o baja.
b) La reacción de descomposición del PCl_5, ¿es endotérmica o exotérmica?
c) ¿A quién corresponderá mayor energía de activación, a la descomposición o a la formación del PCl_5?

(Canarias 2002)

a) El hecho de que a temperaturas altas aumente el valor dela constante de equilibrio indica que este se encuentra desplazado hacia la formación de Cl_2 y PCl_3, es decir, el PCl_5 se descompone más, por lo tanto, es más estable a temperaturas bajas.

b) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

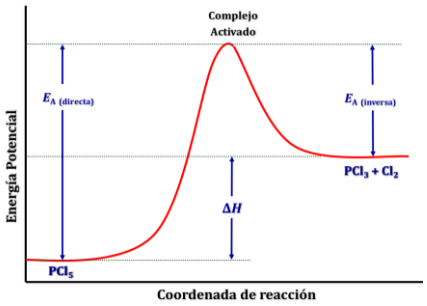
$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de ΔH° es:

$$\ln\left(\frac{34{,}2}{0{,}022}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{8{,}31\cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(200+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(500+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = 74\ \text{kJ mol}^{-1}$, por tanto, se trata de un proceso endotérmico.

c) La imagen muestra el diagrama de energía correspondiente a una reacción endotérmica. Como se observa, para toda reacción endotérmica se cumple que valor de $E_{\text{A (directa)}} > E_{\text{A (inversa)}}$.



7.39. El hidrogenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$, se descompone al suministrarle la energía calorífica suficiente, de acuerdo a la ecuación química:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Una muestra de 100 g de $NaHCO_3$ se coloca en un recipiente cerrado de 5,00 L de capacidad y se calienta hasta 160 °C, temperatura a la que se descompone el hidrogenocarbonato de sodio. Después de alcanzarse el equilibrio queda algo de hidrogenocarbonato de sodio sin descomponer, siendo la presión en el recipiente de 7,76 atm.

a) ¿Cuántos moles de agua se han formado?

b) ¿Cuántos gramos de hidrogenocarbonato de sodio quedarán sin descomponer?

c) Calcule la presión parcial de cada gas y el valor de la constante de equilibrio K_p a esa temperatura.

d) ¿Cuál habría sido la presión en el recipiente si en vez de colocar 100 g se hubiese colocado 110 g de hidrogenocarbonato de sodio y se hubiese calentado hasta la temperatura indicada?

(Murcia 2002) (Murcia 2013)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

A partir de la presión se puede obtener el número de moles de gas formado en el equilibrio:

$$n_{CO_2} + n_{H_2O} = x + x = 2x$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de x es:

$$2x = \frac{7{,}76\ \text{atm}\cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(160+273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}546\ \text{mol } H_2O$$

b) La masa de $NaHCO_3$ que se descompone es:

$$0{,}546\ \text{mol } H_2O\cdot\frac{2\ \text{mol } NaHCO_3}{1\ \text{mol } H_2O}\cdot\frac{84{,}0\ \text{g } NaHCO_3}{1\ \text{mol } NaHCO_3} = 91{,}7\ \text{g } NaHCO_3$$

Mediante un balance de materia se obtiene la masa de $NaHCO_3$ que queda sin descomponer:

$$100 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (inicial)} - 91{,}7 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (transformado)} = 8{,}30 \text{ g } NaHCO_3$$

c) Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{total}} &= p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} &= p_{H_2O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{7{,}76 \text{ atm}}{2} = 3{,}88 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{CO_2})\,(p_{H_2O})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (3{,}88)^2 = 15{,}1$$

d) Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de equilibrio no cambia, por lo tanto, la presión en el recipiente será la misma.

La única diferencia estaría en la cantidad de $NaHCO_3$ que permanecería en el equilibrio. Al haberse introducido inicialmente 10 g más de esta sustancia, en el equilibrio aparecerían esos 10 g de más.

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

7.40. Calcule K_p a 1.100 K para la siguiente reacción:

$$C(s) + CO_2(g) + 2\,Cl_2(g) \leftrightarrows 2\,COCl_2(g)$$

sabiendo que a esa temperatura:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\,CO(g) \qquad K_{p_1} = 1{,}3\cdot10^{14}$$

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g) \qquad K_{p_2} = 1{,}7\cdot10^{2}$$

(Valencia 2002)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2}$$

La expresión de la constante K_p de cada una de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 1{,}3\cdot10^{14} \qquad\qquad K_{p_2} = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})} = 1{,}7\cdot10^{2}$$

Como se observa, el valor de p_{CO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por lo tanto, despejando dicho valor en K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene:

$$\left.\begin{aligned} (p_{CO})^2 &= K_{p_1}\,(p_{CO_2}) \\ (p_{CO})^2 &= (K_{p_2})^2\,\frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{Cl_2})^2} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2} = K_p$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene el valor de la constante K_p:

$$K_p = \frac{1{,}3\cdot10^{14}}{(1{,}7\cdot10^{2})^2} = 4{,}5\cdot10^{9}$$

7.41. En un recipiente de 1,0 L en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introducen 2,0 g de C, 4,4 g de CO_2 y 0,28 g de CO. Al calentar a 1.000 K se alcanza el equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

y el sistema contiene 1,97 g de C(s). Calcule:

a) Las constantes K_p y K_c.

b) La composición del equilibrio cuando en un recipiente de 2,0 L se introducen, a 1.000 K, 1,0 g de C, 0,10 mol de CO_2 y 0,10 mol de CO.

c) Indique qué ocurre cuando en un recipiente de 1,0 L se introducen 0,12 g de C, 0,50 mol de CO_2 y 0,010 mol de CO y se calienta a 1.000 K.

(Valencia 2002)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$2{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}17\ \text{mol C} \qquad 4{,}4\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} = 0{,}10\ \text{mol CO}_2$$

$$0{,}28\ \text{g CO} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}}{28{,}0\ \text{g CO}} = 0{,}010\ \text{mol CO}$$

Al alcanzarse el equilibrio el sistema contiene menos C(s) que al principio, por lo tanto, la reacción transcurre hacia la formación de CO.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y las expresiones de las constantes K_p y K_c son, respectivamente:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} \qquad K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(n_{CO})^2}{n_{CO_2}} \cdot \frac{1}{V}$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,17	0,10	0,010
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}17 - x$	$0{,}10 - x$	$0{,}010 + 2x$

El número de moles transformados, x, se calcula a partir de la cantidad de C presente en el equilibrio:

$$x = (2{,}0 - 1{,}97)\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12\ \text{g C}} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol C}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO} = \frac{(0{,}010 + 2 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 1{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}10 - 2{,}5 \cdot 10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 8{,}0\ \text{atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1{,}2)^2}{8{,}0} = 0{,}18$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[0{,}010 + 2 \cdot (2{,}5 \cdot 10^{-3})]^2}{(0{,}10 - 2{,}5 \cdot 10^{-3})} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$$

b) En este caso, el número de moles iniciales de cada especie es:

$$1{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}083\ \text{mol C} \qquad 0{,}10\ \text{mol CO}_2 \qquad 0{,}10\ \text{mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO]_0^2}{[CO_2]_0} = \frac{(n_{CO})_0^2}{V\,(n_{CO_2})_0} = \frac{(0{,}10)^2}{2{,}0 \cdot 0{,}10} = 0{,}050$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de CO_2).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,083	0,10	0,10
$n_{transformado}$	—	—	$2x$
$n_{formado}$	x	x	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}083 + x$	$0{,}100 + x$	$0{,}100 - 2x$

Teniendo en cuenta que $V = 2{,}0$ L, el número de moles transformados al alcanzarse el equilibrio es:

$$2{,}3 \cdot 10^{-3} = \frac{(0{,}10 - 2x)^2}{0{,}10 + x} \cdot \frac{1}{2{,}0} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}037 \text{ mol}$$

La composición del equilibrio es:

$$(1{,}0 \text{ g C}) + \left(0{,}037 \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) = 1{,}4 \text{ g C}$$

$$(0{,}10 \text{ mol } CO_2) + (0{,}037 \text{ mol } CO_2) = 0{,}14 \text{ mol } CO_2$$

$$(0{,}10 \text{ mol CO}) - [2 \cdot (0{,}037 \text{ mol CO})] = 0{,}026 \text{ mol CO}$$

c) En este caso, el número de moles iniciales de cada especie es:

$$1{,}0 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}0 \text{ g C}} = 0{,}083 \text{ mol C} \qquad 0{,}50 \text{ mol } CO_2 \qquad 0{,}010 \text{ mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{(0{,}01)^2}{1{,}0 \cdot 0{,}50} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la derecha (formación de CO).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,010	0,500	0,010
$n_{transformado}$	x	X	—
$n_{formado}$	—	—	2x
$n_{equilibrio}$	0,010 – x	0,500 – x	0,010 + 2x

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el número de moles transformados al alcanzarse el equilibrio es:

$$2{,}3 \cdot 10^{-3} = \frac{(0{,}010 + 2x)^2}{0{,}50 - x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}012 \text{ mol}$$

Como se observa, la cantidad de carbono que debe reaccionar (0,012 mol) es superior a la cantidad de carbono inicial (0,010 mol), por lo tanto, con esa cantidad inicial de C es imposible que se alcance el equilibrio a esa temperatura en ese recipiente.

7.42. En la química del nitrógeno, y en general, en la química de los compuestos covalentes, el concepto de estado de oxidación constituye solo un formalismo útil para, entre otras cosas, igualar reacciones químicas pero al que no se le puede atribuir una realidad física. Existen compuestos de nitrógeno en todos los estados de oxidación formales entre –3 y +5, y óxidos de nitrógeno en cada uno de los cinco estados de oxidación de +1 a +5.

El óxido de nitrógeno(I) (también conocido como óxido nitroso o protóxido de nitrógeno fue el primer anestésico sintético que se descubrió y el primer propulsor para aerosoles comerciales; sus propiedades beneficiosas contrastan con las de otros óxidos como el de nitrógeno(II) (también conocido como óxido nítrico) y el de nitrógeno(IV) que son contaminantes atmosféricos a concentraciones elevadas.

A 25 °C y 1 atm, el óxido nítrico es termodinámicamente inestable. A presiones elevadas, se descompone rápidamente en el intervalo entre 30 °C y 50 °C, según la siguiente reacción en la que intervienen los tres óxidos de nitrógeno mencionados:

$$3\ NO(g) \rightarrow N_2O(g) + NO_2(g)$$

a) Dibuje las estructuras de Lewis correspondientes a estos tres óxidos de nitrógeno.

b) Indique y justifique la geometría molecular del N_2O y del NO_2 y el momento dipolar que presentan estos óxidos.

c) A partir de los datos termodinámicos tabulados, calcule la variación de la energía de Gibbs de la reacción anterior a 25 °C y 1 atm.

Datos (25 °C)	NO(g)	$N_2O(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	90,20	82,00	33,20
$S°$ (J K^{-1} mol^{-1})	210,6	219,7	235,0

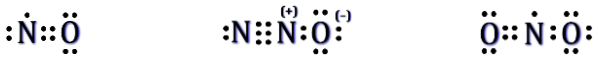
d) Determine los valores de las constantes K_p y K_c de la reacción a 25 °C suponiendo un comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.

e) Calcule la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, después de introducir 1,0 mol de óxido nítrico en un reactor cerrado de 2,0 L a 25 °C.

f) Razone cualitativamente cómo influirían en la descomposición del óxido nítrico el volumen y temperatura del reactor del caso anterior.

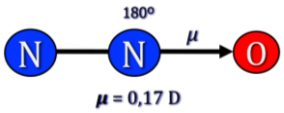
(Sevilla 2002)

a) Las estructuras de Lewis correspondientes a los compuestos dados son:

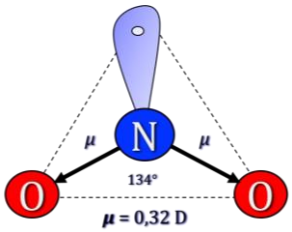


De acuerdo con modelo de repulsiones de pares de electrones de la capa de valencia (MRPECV) que dice que dichos pares de electrones deben disponerse lo más separados posible con el fin de minimizar la repulsión entre ellos:

b) El N_2O se trata de una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría molecular es lineal. Como el O es más electronegativo de que el N el correspondiente vector momento dipolar se encuentra dirigido hacia el O por lo que la molécula es polar.



■ El NO_2 se trata de una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición de ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central es triangular, pero como sol hay dos ligandos unidos al átomo central, la geometría molecular es angular. Como el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno existen dos vectores momento dipolar se encuentra dirigidos hacia el oxígeno, por lo que con esa geometría la resultante de dichos vectores es distinta de cero y la molécula es polar



c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(N_2O) + \Delta_f H°(NO_2)] - 3\, \Delta_f H°(NO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } N_2O \cdot \frac{82{,}00 \text{ kJ}}{\text{mol } N_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{33{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) - \left(3 \text{ mol NO} \cdot \frac{90{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -155{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [S°(N_2O) + S°(NO_2)] - 3\, S°(NO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } N_2O \cdot \frac{219{,}7 \text{ kJ}}{\text{K mol } N_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{235{,}0 \text{ J}}{\text{K mol } NO_2}\right) - \left(3 \text{ mol NO} \cdot \frac{210{,}6 \text{ J}}{\text{K mol NO}}\right) = -177{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (-155{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-177{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

d) La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante K_p a 25 °C es:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}\right) = 9{,}64 \cdot 10^{17}$$

El elevado valor de la constante K_p confirma la espontaneidad del proceso a 25 °C.

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\, (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 3 = –1

Se obtiene, $K_c = K_p\, (RT)$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 9{,}64 \cdot 10^{17} \cdot 0{,}082 \cdot (25 + 273{,}15) = 2{,}36 \cdot 10^{19}$$

e) Como K_p es muy grande, quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado completamente hacia la derecha. El número de moles de gas que se forman es:

$$1{,}0 \text{ mol NO} \cdot \frac{2 \text{ mol gas}}{3 \text{ mol NO}} = 0{,}67 \text{ mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de presión es:

$$p = \frac{0{,}67 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{2{,}0 \text{ L}} = 8{,}2 \text{ atm}$$

f) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Según la ley de Boyle-Mariotte (1662), si aumenta el volumen del reactor a temperatura constante, disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta ascienda, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO.

▪ Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, en este caso, el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO.

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en la O.Q.N. Barcelona 2001).

7.43. Una muestra de 25 g de carbamato de amonio sólido se introduce en un recipiente vacío de 3,0 L y al calentar a 225 °C se descompone según la reacción:

$$NH_2CO_2NH_4(s) \leftrightarrows 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$$

En el equilibrio la presión total del sistema es de 6,0 atm. Calcule:
a) Las constantes de equilibrio K_c y K_p.
b) El porcentaje de carbamato de amonio que se ha descompuesto.
c) La fracción molar en amoniaco.

(Córdoba 2003)

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de NH_3 en el equilibrio es el doble que la de CO_2 por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{NH_3} + p_{CO_2} \\ \\ p_{NH_3} = 2\,p_{CO_2} = 2\,p \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{CO_2} = \frac{p_{\text{total}}}{3} = \frac{6{,}0\text{ atm}}{3} = 2{,}0\text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})^2\,(p_{CO_2})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2 \cdot 2{,}0)^2 \cdot 2{,}0 = 32$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\,\Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 3 - 0 = 3$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-3}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 32 \cdot [0{,}082 \cdot (225 + 273{,}15)]^{-3} = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$NH_2CO_2NH_4$	NH_3	CO_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	$2x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$2x$	x

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial, se puede obtener la cantidad de CO_2 formado:

$$x = \frac{2{,}0\ \text{atm} \cdot 3{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (225 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}15\ \text{mol CO}_2$$

La masa de $NH_2CO_2NH_4$ que se descompone es:

$$0{,}15\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{78{,}0\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1\ \text{mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} = 12\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$$

El porcentaje de $NH_2CO_2NH_4$ que se ha descompuesto es:

$$\frac{12\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4\ \text{(transformado)}}{25\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 48\ \%$$

c) La fracción molar de NH_3 en el equilibrio es:

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{2x}{3x} = 0{,}67$$

7.44. Dado el siguiente equilibrio:

$$H_2O(g) + C(s) \leftrightarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

Se sabe que K_c a 900 °C es 0,0030; mientras que K_c a 1.200 °C es 0,20. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO_2?

b) ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de presión?

c) Si se elimina H_2 a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?

d) Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de CO_2, ¿la reacción es exotérmica o endotérmica?

(Canarias 2003)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si un aumento de la temperatura provoca que el valor de la constante de equilibrio se haga mayor, quiere decir que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, en este caso, hacia la formación de CO_2, por lo tanto, se favorece la producción de esta sustancia.

b) Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de H_2O.

c) Si se elimina H_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de H_2.

d) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de ΔH° es:

$$\ln\left(\frac{0{,}20}{0{,}0030}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(900 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(1.200 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = 2{,}0 \cdot 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$, por tanto, se trata de un proceso endotérmico.

7.45. Se introduce 1,0 mol de cloruro de nitrosilo, NOCl, en un recipiente de 10 L a 500 K estableciéndose el siguiente equilibrio:

$$NOCl(g) \leftrightarrows NO(g) + ½\ Cl_2(g)$$

Si la presión en el equilibrio es de 5,0 atm. Calcule:
a) El grado de disociación del NOCl.
b) El número de moles de cada especie en el equilibrio.
c) Los constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(Canarias 2003)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$½n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$½n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + ½n\alpha = n(1 + ½\alpha)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el grado de disociación:

$$1{,}0 \cdot (1 + ½\alpha)\ \text{mol} = \frac{5{,}0\ \text{atm} \cdot 10\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}44 \rightarrow 44\ \%$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{NOCl} = (1{,}0 - 1 \cdot 0{,}44)\ \text{mol} = 0{,}56\ \text{mol NOCl}$$

$$n_{NO} = (1{,}0 \cdot 0{,}44)\ \text{mol} = 0{,}44\ \text{mol NO}$$

$$n_{Cl_2} = (1{,}0 - ½ \cdot 0{,}44)\ \text{mol} = 0{,}22\ \text{mol } Cl_2$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NO]\ [Cl_2]^{½}}{[NOCl]} = \frac{(n_{NO})\ (n_{Cl_2})^{½}}{(n_{NOCl})\ (V)^{½}}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}44 \cdot (0{,}22)^{½}}{0{,}56 \cdot (10)^{½}} = 0{,}12$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $- \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 1{,}5 - 1 = 0{,}5$

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)^{½}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0{,}12 \cdot (0{,}082 \cdot 500)^{½} = 0{,}77$$

7.46. Dada la reacción:

$$SnO_2(s) + 2\,H_2(g) \leftrightarrows Sn(s) + 2\,H_2O(g) \quad \Delta H = 160 \text{ kcal}$$

a) Calcule la constante K_c a 500 °C para el equilibrio anterior sabiendo que una mezcla de las cuatro sustancias dio en equilibrio 0,10 mol de agua y 0,10 mol de hidrógeno molecular en un recipiente de 1,0 L de capacidad.

b) ¿Cuánto vale la constante K_c?

c) Si al equilibrio anterior se le añaden 3,0 g de dihidrógeno, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de las sustancias en el equilibrio?

d) Si se aumenta la temperatura, ¿se formará más agua? Conteste de forma razonada.

e) Si se disminuye la presión, ¿se obtendrá más cantidad de agua o por el contrario se obtendrá más cantidad de hidrógeno?

(Asturias 2003)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{(n_{H_2O})^2}{(n_{H_2})^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio K_c:

$$K_c = \frac{(0{,}10)^2}{(0{,}10)^2} = 1{,}0$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\,\Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 0$

Se obtiene, $K_p = K_c = 1{,}0$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añaden a la mezcla en equilibrio 3,0 g de H_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de H_2O.

El número de moles de H_2 añadido es:

$$3{,}0 \text{ g } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}0 \text{ g } H_2} = 1{,}5 \text{ mol } H_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	H_2	H_2O
$n_{inicial}$	$(0{,}10 + 1{,}5)$	0,10
$n_{transformado}$	$2x$	—
$n_{formado}$	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$1{,}6 - 2x$	$0{,}1 + 2x$

El número de moles transformados es:

$$\frac{(0{,}10 + 2x)^2}{(1{,}6 - 2x)^2} = 1{,}0 \qquad \rightarrow \qquad 2x = 0{,}75 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2O] = \frac{(0{,}10 + 0{,}75) \text{ mol}}{1{,}0 \text{ L}} = 0{,}85 \text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{(1{,}6 - 0{,}75)\ \text{mol}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}85\ \text{M}$$

d) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que que se consuma calor y descienda esta. Como se trata de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de H_2O, por lo tanto, la cantidad de esta aumenta.

e) Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba esta, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio. Como se trata de un proceso en el que hay la mismo cantidad de gas en productos que en reactivos el equilibrio permanece inalterado, por lo tanto, la cantidad de H_2O permanece constante.

7.47. El tetraóxido de dinitrógeno es un poderoso oxidante, altamente tóxico y corrosivo. Recibió mucha atención como comburente de cohetes debido a que reacciona de forma hipergólica (que reacciona espontáneamente al entrar en contacto) con la hidracina y derivados, y se puede almacenar con facilidad. En este ámbito se le suele conocer con la sigla inglesa NTO. También es un poderoso reactivo en síntesis química. A 27 °C y 1,0 atm, el N_2O_4 está parcialmente disociado en NO_2. Si en estas condiciones la densidad de la mezcla gaseosa es 3,12 g L^{-1}. Calcule:
a) El valor del grado de disociación del N_2O_4.
b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio.
c) Los valores de las constantes K_p y K_c.

(Galicia 2003) (Castilla y León 2014) (Jaén 2019)

El equilibrio a estudiar es:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1+\alpha)$	

a) Considerando comportamiento ideal de la mezcla se puede modificar la ecuación de estado para obtener el valor del grado de disociación en función de la densidad y presión de la mezcla a cierta temperatura:

$$pV = n_{\text{total}}\,RT \quad \rightarrow \quad pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT$$

$$pM = \frac{m}{V}(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \rho(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del N_2O_4 es:

$$(1+\alpha) = \frac{(1{,}0\ \text{atm}) \cdot (92{,}0\ \text{g mol}^{-1})}{(3{,}12\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}20$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{N_2O_4} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 1{,}0\ \text{atm} \cdot \frac{1 - 0{,}20}{1 + 0{,}20} = 0{,}67\ \text{atm}$$

$$p_{NO_2} = p\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = 1{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{2 \cdot 0{,}20}{1+0{,}20} = 0{,}33 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}33)^2}{0{,}67} = 0{,}16$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}16 \cdot [0{,}082 \cdot (27 + 273{,}15)]^{-1} = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$$

(En el problema propuesto en Castilla y León se cambia la temperatura a 25 °C y en Jaén también la densidad).

7.48. Considere el equilibrio de descomposición del $SbCl_5(g)$ establecido a 182 °C:

$$SbCl_5(g) \leftrightarrows SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

En un reactor químico se introduce $SbCl_5$ y se eleva su temperatura hasta 182 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina que el porcentaje en volumen de cloro en la mezcla gaseosa es del 10,0 %, siendo la presión en el interior del reactor de 7,46 atm. Calcule:

a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

b) El valor de K_c y K_p.

c) El porcentaje en volumen de Cl_2 si la mezcla se expansiona hasta 2,00 atm, manteniéndose constante la temperatura.

(Murcia 2003)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$SbCl_5$	$SbCl_3$	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - x$	x	x

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por lo tanto, si la mezcla contiene un 10,0 % en volumen de Cl_2, y según la tabla de moles en el equilibrio, se puede escribir que:

$$y_{SbCl_3} = y_{Cl_2} = 0{,}100$$

$$y_{SbCl_5} = 1 - (y_{SbCl_3} + y_{Cl_2}) = 0{,}800$$

donde y representa la fracción molar de cada componente.

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\,y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = 7{,}46 \text{ atm} \cdot 0{,}100 = 0{,}746 \text{ atm}$$

$$p_{SbCl_5} = 7{,}46 \text{ atm} \cdot 0{,}800 = 5{,}97 \text{ atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{SbCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{SbCl_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}746 \cdot 0{,}746}{5{,}97} = 9{,}32 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (9{,}32 \cdot 10^{-2}) \cdot [0{,}082 \cdot (183 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}49 \cdot 10^{-3}$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede desarrollar la expresión de K_p:

$$K_p = \frac{(p\,y_{SbCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{SbCl_5})} = p\,\frac{(y_{SbCl_3})\,(y_{Cl_2})}{(y_{SbCl_5})}$$

Llamando y a la fracción molar del Cl_2 en la mezcla gaseosa al alcanzarse el equilibrio, la composición de la mezcla en equilibrio será:

$$y_{SbCl_3} = y_{Cl_2} = y$$

$$y_{SbCl_5} = 1 - (y_{SbCl_3} + y_{Cl_2}) = 1 - 2y$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p en el caso de una expansión isotérmica hasta un valor de $p = 2{,}00$ atm:

$$9{,}32 \cdot 10^{-2} = 2{,}00 \cdot \frac{y^2}{1 - 2y} \qquad \rightarrow \qquad y = y_{Cl_2} = 0{,}174$$

Como se observa, el valor obtenido para la fracción molar de Cl_2 aumenta, esto es concordante con lo que predice el principio de Le Châtelier, que dice que si desciende la presión en el sistema, este se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas en el equilibrio para de esta forma compensar el descenso en la presión.

7.49. En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,1700 g de NH_3 y 0,7290 de HCl. Al calentar a 275 °C y, después de alcanzado el equilibrio, se observa la formación de 0,1497 g de NH_4Cl sólido. Calcule las constantes K_c y K_p del equilibrio:

$$NH_4Cl(s) \leftrightarrows NH_3(g) + HCl(g)$$

Calcule la composición en el equilibrio en los casos siguientes:

a) En un recipiente de 1,00 L se introducen 1,000 g de NH_4Cl y 0,1700 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

b) En un recipiente de 3,00 L se introducen 0,100 g de NH_4Cl y 0,1700 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

c) En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,0680 g de NH_4Cl y 0,2916 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

(Valencia 2003)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [NH_3]\,[HCl]$$

Para poder calcular la composición de una mezcla en equilibrio es preciso determinar, previamente, el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura.

Las cantidades iniciales de NH_3 y HCl son, respectivamente:

$$0{,}1700\ \text{g NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 1{,}00\cdot10^{-2}\ \text{mol NH}_3$$

$$0{,}7290\ \text{g HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 2{,}00\cdot10^{-2}\ \text{mol HCl}$$

La tabla de moles en equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	—	$1{,}00\cdot10^{-2}$	$2{,}00\cdot10^{-2}$
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$1{,}00\cdot10^{-2} - x$	$2{,}00\cdot10^{-2} - x$

La cantidad de NH_4Cl en el equilibrio permite determinar la concentración de especie transformada:

$$x = 0{,}1497\ \text{g NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}} = 2{,}80\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3$$

Las concentraciones de NH_3 y HCl en el equilibrio son, respectivamente:

$$[\text{NH}_3] = \frac{(1{,}00\cdot10^{-2} - 2{,}80\cdot10^{-3})\ \text{mol NH}_3}{5{,}00\ \text{L}} = 1{,}44\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{(2{,}00\cdot10^{-2} - 2{,}80\cdot10^{-3})\ \text{mol HCl}}{5{,}00\ \text{L}} = 3{,}44\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (1{,}44\cdot10^{-3}) \cdot (3{,}44\cdot10^{-3}) = 4{,}95\cdot10^{-6}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)^2$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (4{,}95\cdot10^{-6}) \cdot [0{,}082 \cdot (275 + 273{,}15)]^2 = 1{,}00\cdot10^{-2}$$

a) Si inicialmente el sistema contiene, en un recipiente de 1,00 L, 1,000 g de NH_4Cl y, además, 0,1700 g de NH_3 tal que su cantidad inicial es:

$$0{,}1700\ \text{g NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 1{,}00\cdot10^{-2}\ \text{mol NH}_3$$

para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la formación de HCl, la única especie no presente en el mismo.

La tabla de moles en equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
c_{inicial}	n	$1{,}00\cdot10^{-2}$	—
$c_{\text{transformado}}$	x	—	—
c_{formado}	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$1{,}00\cdot10^{-2} + x$	x

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L y sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene la cantidad de especie formada, x:

$$4{,}95\cdot10^{-6} = (1{,}00\cdot10^{-2} + x)\cdot x \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}73\cdot10^{-4}\ \text{mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(0{,}1700\ \text{g NH}_3) + (1{,}00\cdot10^{-2} + 4{,}73\cdot10^{-4})\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 0{,}178\ \text{g NH}_3$$

$$4{,}73\cdot10^{-4}\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}0173\ \text{g HCl}$$

$$(1{,}000\ \text{g NH}_4\text{Cl}) - \left(4{,}73\cdot10^{-4}\ \text{mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 0{,}975\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

b) Este apartado es idéntico al anterior con las diferencias del volumen del recipiente, 3,00 L, y la cantidad inicial de NH_4Cl que ahora es 0,100 g. Sustituyendo en la expresión de K_c:

$$4{,}95\cdot10^{-6} = \frac{(1{,}00\cdot10^{-2} + x)}{3{,}00}\cdot\frac{x}{3{,}00} \qquad \rightarrow \qquad x = 3{,}34\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

La masa de NH_4Cl en el equilibrio es:

$$(0{,}100\ \text{g NH}_4\text{Cl}) - \left(3{,}34\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}\right) = -0{,}079\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

Como se observa, el resultado obtenido es absurdo, lo cual quiere decir que la cantidad inicial de NH_4Cl es inferior a la mínima necesaria para que se alcance el equilibrio a esa temperatura en un recipiente con ese volumen.

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{HCl})$$

A partir del valor de K_p se puede calcular cuál debería ser esa cantidad mínima:

$$1{,}00\cdot10^{-2} = (p_{NH_3})\,(p_{HCl}) \qquad \rightarrow \qquad p_{NH_3} = p_{HCl} = 0{,}100\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal para los gases que se forman:

$$x = \frac{0{,}100\ \text{atm}\cdot 3{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(275 + 273{,}15)\ \text{K}} = 6{,}67\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3$$

La masa mínima de NH_4Cl que debería contener ese recipiente para que se alcanzase el equilibio en las condiciones propuestas (275 °C y 3,00 L) es:

$$6{,}67\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_3}\cdot\frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}} = 0{,}357\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

Esta cantidad es superior a la cantidad inicial (0,100 g) contenida en el matraz, por lo tanto, todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

c) Este apartado es como el anterior con la única diferencia del volumen que es 5,00 L. Operando de igual forma, se calcula la cantidad mínima necesaria de NH_4Cl para que se alcance el equilibrio:

$$x = \frac{0{,}100\ \text{atm}\cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(275 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}11\cdot10^{-2}\ \text{mol NH}_3$$

La masa mínima de NH_4Cl que debería contener ese recipiente para que se alcanzase el equilibio en las condiciones propuestas (275 °C y 5,00 L) es:

$$1{,}11\cdot10^{-2}\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_3}\cdot\frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}} = 0{,}595\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

Esta cantidad es superior a la cantidad inicial (0,0680 g) contenida en el matraz, por lo tanto, todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

7.50. Se tiene un sistema en equilibrio formado por C(s), H_2(g) y CH_4(g):

$$C(s) + 2\,H_2(g) \leftrightarrows CH_4(g) \qquad \Delta H < 0$$

Justifique como se desplaza el equilibrio cuando:
a) Aumenta la presión total.
b) Aumenta la temperatura.
c) Se añade carbono sólido al recipiente.
d) Disminuye la presión parcial del metano.

(Valencia 2003)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) Si se aumenta la presión total a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CH_4(g).

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de H_2(g).

c) Si se añade C(s) al sistema en el equilibrio, el sistema permanece inalterado, ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por lo tanto, sus variaciones no la modifican.

d) Si se disminuye la presión parcial del metano, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, en este caso, hacia la formación de CH_4(g).

7.51. A la temperatura *T*, para el equilibrio:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g) \qquad K_p = a$$

Indique lo que ocurre en cada uno de los casos siguientes:
a) En un recipiente se introducen $CaCO_3$(s), CaO(s) y CO_2(g) a una presión *b*, donde $b > a$.
b) En un recipiente se introducen $CaCO_3$(s), y CO_2(g) a una presión *b*, donde $b > a$.
c) En un recipiente se introducen $CaCO_3$(s), CaO(s) y CO_2(g) a una presión *b*, donde $b < a$.
d) En un recipiente se introducen $CaCO_3$(s), y CO_2(g) a una presión *b*, donde $b < a$.

(Valencia 2003) (Valencia 2004)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = p_{CO_2}$$

a) El recipiente contiene todas las especies y el valor del cociente de reacción es, $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$.

b) El recipiente contiene solo $CaCO_3$(s), CO_2(g) y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$, pero al faltar dentro del recipiente la especie CaO es imposible que se alcance el equilibrio.

c) El recipiente contiene todas las especies y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de CaO(s) y CO_2(g), siempre que exista una mínima cantidad de $CaCO_3$ para que se alcance el equilibrio en las condiciones de V y T fijadas.

d) El recipiente contiene solo $CaCO_3$(s), CO_2(g) y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de CaO(s) y CO_2(g), siempre que exista una mínima cantidad de $CaCO_3$ para que se alcance el equilibrio en las condiciones de V y T fijadas.

7.52. La reacción en fase gaseosa, que a continuación se describe:

$$I_2 + \text{Ciclopenteno} \leftrightarrows \text{Ciclopentadieno} + 2\ HI$$

presenta una constante de equilibrio entre 450 y 700 K, que viene dada por la ecuación:

$$\ln K_p = 17{,}39 - \frac{11.200}{T}$$

a) Calcule la energía de Gibbs normal, $\Delta G°$, para la reacción a 575 K.
b) Calcule la presión parcial de equilibrio del yodo cuando se mezclan cantidades equimolares de yodo y ciclopenteno a una presión inicial total de 10,0 atm y 460 K.
c) Si el ciclopentadieno se trata con hidróxido de potasio, se produce una desprotonación sobre el carbono saturado, obteniéndose ciclopentadienuro de potasio. Escriba y ajuste esta reacción.
d) Cuando a este ciclopentadienuro se le adiciona cloruro de hierro(II) tetrahidrato se obtiene, por precipitación en frío, un complejo de tipo "sandwich"(un centro metálico entre dos anillos aromáticos paralelos) que es el ferroceno-bis(ciclopentadienil) hierro(II). Escriba y ajuste esta reacción.
e) Si en el proceso del apartado anterior se parte de 10 g de cloruro de hierro(II) tetrahidrato, ¿qué rendimiento se alcanzaría si se obtuviesen 3,5 g de ferroceno?
f) Deduzca, razonadamente, en qué sentido evolucionará el sistema si se introducen, en un recipiente cerrado de 2 L a 460 K, cantidades iguales (0,5 mol) de yodo y ciclopenteno, 0,02 mol de HI y 0,03 mol de ciclopentadieno.

(Sevilla 2003)

a) Combinando las expresiones de K_p y $\Delta G°$ se obtiene la siguiente expresión:

$$\left.\begin{aligned} \ln K_p &= 17{,}39 - \frac{11.200}{T} \\ \Delta G° &= -RT \ln K_p \end{aligned}\right\} \quad \rightarrow \quad \Delta G° = -RT\left(17{,}39 - \frac{11.200}{T}\right)$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \cdot 575\ \text{K} \cdot \left(17{,}39 - \frac{11.200}{575}\right) = 9{,}98\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) En primer lugar es necesario calcular el valor de K_p a 460 K:

$$\ln K_p = 17{,}39 - \frac{11.200}{460} \quad \rightarrow \quad K_p = 9{,}51 \cdot 10^{-4}$$

Como las cantidades iniciales de yodo y ciclopenteno son equimolares:

$$p_{I_2} = p_{C_5H_8} = \frac{p_{total}}{2} = 5{,}00\ \text{atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	I_2	C_5H_8	HI	C_5H_6
$p_{inicial}$	5,00	5,00	—	—
$p_{transformado}$	p	p	—	—
$p_{formado}$	—	—	$2\,p$	p
$p_{equilibrio}$	$5{,}00 - p$	$5{,}00 - p$	$2\,p$	p

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2\ (p_{C_5H_6})}{(p_{I_2})\ (p_{C_5H_8})}$$

El valor de la presión correspondiente a la sustancia que se transforma es:

$$9{,}51\cdot10^{-4} = \frac{(2\ p)^2\cdot\ p}{(5{,}00-p)^2}$$

Al ser $K_p << 1$ se puede suponer, sin cometer gran error, que $(5 - p) \approx 5$, con esta aproximación:

$$9{,}51\cdot10^{-4} = \frac{4\ p^3}{25{,}0} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}181\ \text{atm}$$

La presión parcial del yodo en el equilibrio es:

$$p_{I_2} = (5{,}00 - 0{,}181)\ \text{atm} = 4{,}82\ \text{atm}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$C_5H_6 + KOH \rightarrow K(C_5H_5) + H_2O$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$2\ K(C_5H_5) + FeCl_2{\cdot}4H_2O \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2\ KCl + 4\ H_2O$$

e) Para calcular el rendimiento es necesario previamente determinar la cantidad teórica de ferroceno a obtener:

$$10\ \text{g}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O}{198{,}8\ \text{g}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O} = 0{,}050\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O$$

$$0{,}050\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Fe(C_5H_5)_2}{1\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O} \cdot \frac{185{,}5\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2}{1\ \text{mol}\ Fe(C_5H_5)_2} = 9{,}3\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2$$

Relacionando la cantidad obtenida con la cantidad teórica:

$$\eta = \frac{3{,}5\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2\ \text{(real)}}{9{,}3\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 38\ \%$$

f) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 2{,}0$ L:

$$Q_c = \frac{[IH]_0^2\ [\text{ciclopentadieno}]_0}{[I_2]_0\ [\text{ciclopenteno}]_0} = \frac{(0{,}020)^2\cdot 0{,}030}{0{,}050\cdot 0{,}050}\cdot\frac{1}{2{,}0} = 2{,}4\cdot10^{-3}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= (2 + 1) - (1 + 1) = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \left(9{,}51\cdot10^{-4}\right)\cdot(0{,}082\cdot460)^{-1} = 2{,}52\cdot10^{-5}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por tanto, la mezcla no está en equilibrio, y para que se alcance este a la misma temperatura, el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse al valor de K_c. Para ello $[I_2]$ y [ciclopenteno] deben aumentar y [HI] y [ciclopentadieno] deben disminuir, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

(Todos los apartados de este problema, excepto el último, han sido propuestos en O.Q.N. Ciudad Real 1997).

7.53. La descomposición del HgO(s) a 420 °C se realiza según la reacción:

$$2\ HgO(s) \leftrightarrows 2\ Hg(g) + O_2(g)$$

Se introduce en un matraz una cierta cantidad de HgO y se calienta a 420 °C. La presión en el interior del matraz una vez establecido el equilibrio es de 0,510 atm. Calcule:

a) La constante de equilibrio K_p del proceso anterior.

b) La cantidad de HgO que se ha descompuesto si el matraz tiene una capacidad de 5,00 L.

(Cádiz 2003)

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad y la presión parcial del Hg es el doble de la de O_2; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{total}} &= p_{O_2} + p_{Hg} \\ p_{Hg} &= 2\ p_{O_2} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{O_2} = \frac{p_{\text{total}}}{3} = \frac{0{,}510\ \text{atm}}{3} = 0{,}170\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{Hg})^2\ (p_{O_2})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2 \cdot 0{,}170)^2 \cdot 0{,}170 = 0{,}0197$$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de O_2 formado es:

$$x = \frac{0{,}170\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (420 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}50 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ O_2$$

Relacionando O_2 con HgO se obtiene la cantidad de esta sustancia que se ha descompuesto:

$$1{,}50 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{2\ \text{mol HgO}}{1\ \text{mol}\ O_2} \cdot \frac{216{,}6\ \text{g HgO}}{1\ \text{mol HgO}} = 6{,}50\ \text{g HgO}$$

7.54. Para el equilibrio:

$$2\ NO(g) + 2\ CO(g) \leftrightarrows N_2(g) + CO_2(g) \qquad \Delta H° < 0$$

Indique tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, un gas extremadamente tóxico.

(Canarias 2004)

Para reducir la cantidad de CO presente en el sistema se debe desplazar el equilibrio de forma que se consuma esta sustancia y se forme más CO_2.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la formación de CO_2.

▪ Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya la cantidad de gas presente en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CO_2.

▪ Si extrae CO_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el de la formación de CO_2, por tanto la cantidad de CO disminuye.

7.55. Se introducen 0,50 mol de H_2 y 0,50 mol de CO_2 en un recipiente de 2,34 L a 2.000 K, alcanzándose el equilibrio:

$$H_2(g) + CO_2(g) \leftrightarrows H_2O(g) + CO(g) \qquad \text{siendo } K_p = 4{,}40.$$

Calcule la concentración de cada especie en el equilibrio.

(Canarias 2004)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 0$

Se obtiene, $K_p = K_c = 4{,}40$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
$n_{inicial}$	0,50	0,50	—	—
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}50 - x$	$0{,}50 - x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene la cantidad de especie formada, x:

$$4{,}40 = \frac{x^2}{(0{,}50 - x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}34 \text{ mol}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[CO] = [H_2O] = \frac{0{,}34 \text{ mol}}{2{,}34 \text{ L}} = 0{,}15 \text{ M}$$

$$[CO_2] = [H_2] = \frac{(0{,}50 - 0{,}34) \text{ mol}}{2{,}34 \text{ L}} = 0{,}068 \text{ M}$$

7.56. El sulfato de cobre(II) pentahidrato absorbe energía a 23 °C y se transforma de forma espontánea en sulfato de cobre trihidrato y vapor de agua. Entre ambos sólidos se establece, dentro de un recipiente cerrado a 23 °C, un equilibrio cuya K_p es $1{,}0\cdot10^{-4}$ atm.

a) Escriba la reacción química del proceso.

b) Calcule la presión (mmHg) del vapor de agua al alcanzarse el equilibrio.

c) ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?

d) Conociendo que la presión de vapor del agua pura a 23 °C es de 23,8 mmHg, razone en qué sentido se desplazará la reacción anterior si la mezcla en equilibrio a 23 °C se deposita en un recipiente cerrado con una humedad relativa del 50 %.

(Asturias 2004) (Galicia 2006) (Murcia 2008)

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio es:

$$CuSO_4{\cdot}5H_2O(s) \leftrightarrows CuSO_4{\cdot}3H_2O(s) + 2\,H_2O(g)$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{H_2O})^2$$

De la expresión anterior se obtiene que la presión de vapor del agua en el equilibrio es:

$$1{,}0\cdot 10^{-4} = (p_{H_2O})^2 \qquad \rightarrow \qquad p_{H_2O} = 1{,}0\cdot 10^{-2}\ \text{atm} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 7{,}6\ \text{mmHg}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de H_2O.

d) Si la mezcla en equilibrio se introduce en un recipiente con una humedad relativa del 50 % quiere decir que el vapor de agua que contiene el recipiente ejerce una presión:

$$p_{H_2O} = 0{,}5 \cdot (23{,}8\ \text{mmHg}) = 11{,}9\ \text{mmHg}$$

Como el valor de la presión inicial (11,9 mmHg) es mayor que la presión de equilibrio (7,6 mmHg) el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma $H_2O(g)$, es decir, hacia la formación de $CuSO_4{\cdot}5H_2O$.

7.57. En un recipiente de volumen fijo se calentó a 1.000 K una mezcla de carbono y dióxido de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio, se analizó la mezcla gaseosa existente y se encontró un 40,0 % en volumen de CO_2. Sabiendo que a dicha temperatura, K_p = 13,5 para el equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

Calcule:

a) La presión que se medirá en el recipiente.

b) La concentración molar de los gases de la mezcla.

c) ¿Cómo afectará un aumento de presión a este equilibrio si se mantiene constante la temperatura?

(Murcia 2004)

a) En el equilibrio se tiene una mezcla formada por dos gases, CO_2 y CO. Si la mezcla contiene un 40,0 % en volumen de CO_2, el 60,0 % restante corresponde al CO.

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición en volumen coincide con la composición molar, por lo tanto, las fracciones molares respectivas serán:

$$y_{CO_2} = 0{,}400 \qquad\qquad y_{CO} = 1 - y_{CO_2} = 0{,}600$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales, se puede desarrollar la expresión de K_p:

$$K_p = \frac{(p\ y_{CO})^2}{p\ y_{CO_2}} = p\,\frac{(y_{CO})^2}{y_{CO_2}}$$

Sustituyendo los valores dados se obtiene el valor de presión de la mezcla:

$$13{,}5 = p \cdot \frac{(0{,}600)^2}{0{,}400} \qquad \rightarrow \qquad p = 15{,}0\ \text{atm}$$

b) Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = 15{,}0\ \text{atm} \cdot 0{,}400 = 6{,}00\ \text{atm}$$

$$p_{CO} = 15{,}0\ \text{atm} \cdot 0{,}600 = 9{,}00\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de los gases en el equilibrio son:

$$[CO_2] = \frac{6{,}00 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 0{,}0732 \text{ M}$$

$$[CO] = \frac{9{,}00 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 0{,}110 \text{ M}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CO_2.

7.58. A 400 °C y una presión total de 10,0 atm, el amoníaco está disociado en un 98,0 %. Calcule las constantes K_c y K_p del equilibrio, $2\ NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3\ H_2(g)$.

(Valencia 2004)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NH_3	N_2	H_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	½ $n\alpha$	$^3/_2\, n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	½ $n\alpha$	$^3/_2\, n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + ½\, n\alpha + {}^3/_2\, n\alpha = n(1+\alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\, y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 10{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{(1-0{,}980)}{(1+0{,}980)} = 0{,}101 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{0{,}980}{2 \cdot (1+0{,}980)} = 2{,}47 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{3 \cdot 0{,}980}{2 \cdot (1+0{,}980)} = 7{,}42 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{2{,}47 \cdot (7{,}42)^3}{(0{,}101)^2} = 9{,}89 \cdot 10^4$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $- \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= (1 + 3) - 2 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \left(9{,}89 \cdot 10^4\right) \cdot [0{,}082 \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}]^{-2} = 32{,}4$$

7.59. Se introducen 14,2 g de PCl_5 en un recipiente cerrado de 0,50 L a 32 °C. Alcanzado el equilibrio, un análisis revela que se ha descompuesto el 50 % del PCl_5 según la reacción:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcule:

a) Concentraciones de cada componente en el equilibrio.

b) La constante K_p.

c) Porcentaje de disociación y presiones parciales cuando se duplica el volumen.

(Córdoba 2004) (Córdoba 2014)

a) El número de moles iniciales de PCl_5 es:

$$n = 14{,}2\ \text{g PCl}_5 \cdot \frac{1\ \text{mol PCl}_5}{208{,}5\ \text{g PCl}_5} = 0{,}0681\ \text{mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{(0{,}0681\ \text{mol}) \cdot 0{,}50}{0{,}50\ \text{L}} = 0{,}068\ \text{M}$$

$$[PCl_5] = \frac{(0{,}068\ \text{mol}) \cdot (1 - 0{,}50)}{0{,}50\ \text{L}} = 0{,}068\ \text{M}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}068 \cdot 0{,}068}{0{,}068} = 0{,}068$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0{,}068 \cdot [0{,}082 \cdot (32 + 273{,}15)] = 1{,}7$$

c) Si se duplica el volumen a temperatura constante, $V = 1{,}0$ L, el grado de disociación al alcanzarse de nuevo el equilibrio se puede obtener a partir de la expresión de K_c:

$$K_c = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$0{,}068 = \frac{0{,}0681\ \alpha^2}{1{,}0 \cdot (1-\alpha)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}62 \ \rightarrow\ 62\ \%$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = \frac{[(0{,}0681\ \text{mol}) \cdot 0{,}62] \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (32 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 1{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = \frac{[0{,}0681\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}62)\ ] \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (32 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}65\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = p_{PCl_3} + p_{Cl_2} + p_{PCl_5} = (1{,}1 + 1{,}1 + 0{,}65)\ \text{atm} = 2{,}9\ \text{atm}$$

7.60. La constante de equilibrio del proceso en estado gaseoso:

A ⇆ B + C es K_c = 4,00 a 27 °C.

A dicha temperatura y en un recipiente de 3,00 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 1,00 mol de A y 1,00 mol de B. Calcule:

a) La concentración de la especie C en el equilibrio.

b) Las presiones inicial y de equilibrio en el recipiente.

c) La constante K_p.

(Castilla y León 2004) (Cádiz 2007)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
$n_{inicial}$	1,00	1,00	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1{,}00 - x$	$1{,}00 + x$	x
n_{total}	$(1{,}00 - x) + (1{,}00 + x) + x = (2{,}00 + x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[B]\ [C]}{[A]}$$

A partir de K_c se obtiene el valor de x, número de moles transformados:

$$4{,}00 = \frac{\frac{(1{,}00 + x)}{3{,}00} \cdot \frac{x}{3{,}00}}{\frac{(1{,}00 - x)}{3{,}00}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}866\ \text{mol}$$

La concentración de C en el equilibrio es:

$$[C] = \frac{0{,}866\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 0{,}289\ \text{M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, los valores de las presiones de la mezcla gaseosa inicial y en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_0 = \frac{(1{,}00 + 1{,}00)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{3{,}00\ \text{L}} = 16{,}4\ \text{atm}$$

$$p = \frac{(2{,}00 + 0{,}866)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{3{,}00\ \text{L}} = 23{,}5\ \text{atm}$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 4{,}00 \cdot [0{,}082 \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}] = 98{,}4$$

7.61. El fosgeno, $COCl_2$, es un importante producto intermedio en la fabricación de algunos plásticos. A 500 °C se descompone en $CO(g)$ y $Cl_2(g)$ estableciéndose el siguiente equilibrio:

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H < 0$$

a) A 500 °C, y una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de CO, Cl_2 y $COCl_2$ son 0,413 atm, 0,237 atm y 0,217 atm, respectivamente. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c a 500 °C.

b) Inicialmente, un matraz de 5,00 L contiene $COCl_2$, Cl_2 y CO a las presiones parciales de 0,689 atm, 0,250 atm y 0,333 atm, respectivamente:

b1) Justifique que en esas condiciones el sistema no está en equilibrio.

b2) Después de establecerse el equilibrio a 500 °C, la presión parcial de $COCl_2$ es 0,501 atm. Calcule las presiones parciales de CO y Cl_2 en el equilibrio.

b3) Calcule las concentraciones molares de cada una de las especies en el equilibrio.

b4) Calcule el grado de disociación del $COCl_2$.

c) ¿En qué sentido se desplazará el sistema en equilibrio si?

c1) El sistema se expande.

c2) Se añade He.

c3) Se elimina Cl_2.

c4) Se aumenta la temperatura.

(Sevilla 2004)

a) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\ (p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}413 \cdot 0{,}237}{0{,}217} = 0{,}451$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}451 \cdot [0{,}082 \cdot (500 + 273{,}15)]^{-1} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

b1) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio en las condiciones propuestas, se calcula el valor del cociente de reacción, Q_p, y se compara con el valor de K_p:

$$Q_p = \frac{(p_{CO})_0\ (p_{Cl_2})_0}{(p_{COCl_2})_0} = \frac{0{,}333 \cdot 0{,}250}{0{,}689} = 0{,}121$$

Como se observa, $Q_p \neq K_p$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio.

Para que se alcance el equilibrio a la misma temperatura, el valor de Q_p debe aumentar hasta igualarse al valor de K_p. Para ello p_{CO} y p_{Cl_2} deben aumentar y p_{COCl_2} debe disminuir, por lo tanto, el sistema debe desplazarse hacia la formación de CO y Cl_2.

b2) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$p_{inicial}$	0,689	0,333	0,250
$p_{transformado}$	p	—	—
$p_{formado}$	—	p	p
$p_{equilibrio}$	$0{,}689 - p$	$0{,}333 + p$	$0{,}250 + p$

La presión parcial del fosgeno en el equilibrio permite calcular la cantidad de sustancia transformada:

$$p_{COCl_2} = (0{,}689 - p) = 0{,}501 \text{ atm} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}188 \text{ atm}$$

Las presiones parciales de las otras especies son:

$$p_{CO} = (0{,}333 + 0{,}188) \text{ atm} = 0{,}521 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = (0{,}250 + 0{,}188) \text{ atm} = 0{,}438 \text{ atm}$$

b3) Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de las especies en equilibrio son:

$$[COCl_2] = \frac{p_{COCl_2}}{RT} = \frac{0{,}501 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}} = 7{,}90 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[CO] = \frac{p_{CO}}{RT} = \frac{0{,}521 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}} = 8{,}22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Cl_2] = \frac{p_{Cl_2}}{RT} = \frac{0{,}438 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}} = 6{,}91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b4) El grado de disociación, α, se obtiene relacionando la presión (moles) de fosgeno disociado con la presión (moles) de fosgeno inicial:

$$\alpha = \frac{n_{COCl_2} \text{ (disociado)}}{n_{COCl_2} \text{ (inicial)}} = \frac{p}{(p_{COCl_2})_0}$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0{,}188 \text{ atm}}{0{,}689 \text{ atm}} = 0{,}273 \rightarrow 27{,}3 \text{ \%}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

c1) Si el sistema se expande, baja la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CO y Cl_2.

c2) Si se añade He (gas inerte) al sistema puede hacerse de dos formas:

- a V cte: solo aumenta la presión total del sistema por adición de un nuevo componente gaseoso sin que se produzca modificación del equilibrio.
- a p cte: se produce un aumento del volumen a T cte. Esta situación es la misma que la del apartado c1).

c3) Si se elimina cloro, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el cloro extraído, en este caso, hacia la formación de CO y Cl_2.

c4) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplazará en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de $COCl_2$.

También se puede explicar por medio de la ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ si K_p disminuye, el sistema se desplaza hacia los reactivos.

7.62. El $COCl_2$ gaseoso se disocia a 1.000 K según el equilibrio:

$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$

Calcule el valor de K_p cuando la presión del sistema en equilibrio es 1,0 atm y el grado de disociación del 49 %.

(Canarias 2004) (O.Q.L. Galicia 2014)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{CO})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{COCl_2})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\cdot\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1{,}0 \cdot \frac{(0{,}49)^2}{1-(0{,}49)^2} = 0{,}32$$

(En Galicia 2014 se propone como cuestión multirrespuesta).

7.63. Calcule el grado de disociación del yoduro de hidrógeno a 400 °C, según la reacción:

$$2HI(g) \leftrightarrows I_2(g) + H_2(g)$$

si la constante de equilibrio K_p, a esa temperatura, vale 64,0.

(Extremadura 2005)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	HI	I_2	H_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	½ $n\alpha$	½ $n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	½ $n\alpha$	½ $n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + ½\, n\alpha + ½\, n\alpha = n$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{I_2})\,(p_{H_2})}{(p_{HI})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\, y_{I_2})\,(p\, y_{H_2})}{(p\, y_{HI})^2} = \frac{\left(\frac{½\, n\alpha}{n}\right)\left(\frac{½\, n\alpha}{n}\right)}{\frac{[n(1-\alpha)]^2}{n^2}} = \frac{\alpha^2}{4\,(1-\alpha^2)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$64{,}0 = \frac{\alpha^2}{4 \cdot (1-\alpha^2)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}998 \;\rightarrow\; 99{,}8\ \%$$

7.64. A 150 °C y 200 atm el amoníaco se disocia en un 30,0 % según, $2\,NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3\,H_2(g)$. Calcule:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio.

b) La constante K_c.

c) La constante K_p.

d) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se adicionan al sistema 3,0 mol de He, manteniendo constantes la temperatura y el volumen? Justifique la respuesta.

(Murcia 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NH_3	N_2	H_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	½ $n\alpha$	$^3/_2\, n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	½ $n\alpha$	$^3/_2\, n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + ½\, n\alpha + {}^3/_2\, n\alpha = n(1+\alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\, y_i$$

Los valores de las presiones parciales son:

$$p_{NH_3} = p\,\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 200\ \text{atm} \cdot \frac{(1-0{,}300)}{(1+0{,}300)} = 108\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 200\text{ atm}\cdot\frac{0{,}300}{2\cdot(1+0{,}300)} = 23{,}1\text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 200\text{ atm}\cdot\frac{3\cdot 0{,}300}{2\cdot(1+0{,}300)} = 69{,}2\text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NH_3] = \frac{108\text{ atm}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(150+273{,}15)\text{ K}} = 3{,}11\text{ M}$$

$$[N_2] = \frac{23{,}1\text{ atm}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(150+273{,}15)\text{ K}} = 0{,}666\text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{69{,}2\text{ atm}}{(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(150+273{,}15)\text{ K}} = 1{,}99\text{ M}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[N_2]\,[H_2]^3}{[NH_3]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}666\cdot(1{,}99)^3}{(3{,}11)^2} = 0{,}543$$

c) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{23{,}1\cdot(69{,}2)^3}{(108)^2} = 6{,}56\cdot 10^2$$

d) Al añadir 3,0 mol de He (gas inerte) a volumen y temperatura constantes, solo aumenta la presión del sistema en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso y el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

(En Galicia 2001 y Valencia 2004 se propone un problema similar pero a 400 °C, 10 atm y 98 % de disociación).

7.65. Para la reacción:

$$H_2(g) + CO_2(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2O(g) \qquad K_c = 1{,}6 \text{ a } 990\text{ °C}.$$

Un recipiente de 1,0 L contiene inicialmente una mezcla de 0,20 mol de H_2, 0,30 mol de CO_2, 0,40 mol de H_2O y 0,40 mol de CO a 990 °C.

a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio.

b) Si la mezcla reacciona llegando al equilibrio a 990 °C, calcule las concentraciones de cada gas.

(Galicia 2005)

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L y que no afecta a los cálculos:

$$Q_c = \frac{[CO]_0\,[H_2O]_0}{[CO_2]_0\,[H_2]_0} = \frac{0{,}40\cdot 0{,}40}{0{,}30\cdot 0{,}20} = 2{,}7$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, la mezcla no está en equilibrio.

b) Para que se alcance el equilibrio a la misma temperatura, el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse al valor de K_c. Para ello $[CO_2]$ y $[H_2]$ deben aumentar y $[CO]$ y $[H_2O]$ deben disminuir, por este motivo, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

	CO_2	H_2	CO	H_2O
$n_{inicial}$	0,20	0,30	0,40	0,40
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}20 + x$	$0{,}30 + x$	$0{,}40 - x$	$0{,}40 - x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}$$

El número de moles transformados es:

$$1{,}6 = \frac{(0{,}40 - x)^2}{(0{,}20 + x)\cdot(0{,}30 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}039 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[CO] = [H_2O] = \frac{(0{,}40 - 0{,}039)\text{ mol}}{1{,}0\text{ L}} = 0{,}36\text{ M}$$

$$[CO_2] = \frac{(0{,}30 + 0{,}039)\text{mol}}{1{,}0\text{ L}} = 0{,}34\text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{(0{,}20 + 0{,}039)\text{ mol}}{1{,}0\text{ L}} = 0{,}24\text{ M}$$

(Problema similar al propuesto en Canarias 2004).

7.66. El fosgeno, $COCl_2$, se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono, CO, y cloro, Cl_2. En una experiencia se inyecta 0,631 g de fosgeno en un recipiente cerrado de 432 cm^3 de capacidad a 1.000 K. Se alcanza el siguiente equilibrio:

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$$

Cuando se ha establecido el equilibrio se observa que la presión total del recipiente es igual a 2,175 atm. Calcule:

a) Las constantes de equilibrio K_c y K_p.

b) La presión parcial de cada gas.

(Cádiz 2005)

a) El número de moles iniciales de $COCl_2$ es:

$$n = 0{,}631\text{ g COCl}_2 \cdot \frac{1\text{ mol COCl}_2}{99{,}0\text{ g COCl}_2} = 6{,}37\cdot10^{-3}\text{ mol COCl}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - x$	x	x
n_{total}	$(n - x) + x + x = (n + x)$		

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados:

$$(6{,}37{\cdot}10^{-3} + x) = \frac{2{,}175\ \text{atm} \cdot 432\ \text{cm}^3}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} \quad \rightarrow \quad x = 5{,}09{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]\,[\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)\,V}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(5{,}09{\cdot}10^{-3})^2}{(6{,}37{\cdot}10^{-3} - 5{,}09{\cdot}10^{-3}) \cdot 0{,}432} = 4{,}68{\cdot}10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (4{,}68{\cdot}10^{-2}) \cdot (0{,}082 \cdot 1.000) = 3{,}84$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CO}} = \frac{(5{,}09{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{0{,}432\ \text{L}} = 0{,}965\ \text{atm}$$

$$p_{\text{COCl}_2} = \frac{(6{,}37{\cdot}10^{-3} - 5{,}09{\cdot}10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{0{,}432\ \text{L}} = 0{,}245\ \text{atm}$$

7.67. Se introdujo cierta cantidad de $NaHCO_3$ en un recipiente vacío. A 120 °C se estableció el siguiente equilibrio:

$$2\ \text{NaHCO}_3(\text{s}) \leftrightarrows \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \qquad \Delta H = 50\ \text{kJ mol}^{-1}$$

cuando la presión era 1.720 mmHg. Calcule:

a) Las presiones parciales del CO_2 y H_2O en el equilibrio.

b) El valor de las constantes K_c y K_p.

c) Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.

d) Si se añade 1,00 g de $NaHCO_3$, ¿qué le ocurrirá a la cantidad de CO_2?

e) Si se quiere obtener más cantidad de agua, ¿qué se puede hacer?

f) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio si se añade un catalizador?

(Asturias 2005)

a) Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{total}} &= p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} &= p_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{1.720\ \text{mmHg}}{2} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}132\ \text{atm}$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})\,(p_{\text{H}_2\text{O}})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (1{,}132)^2 = 1{,}281$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 1{,}132 \cdot [0{,}082 \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}]^{-2} = 1{,}089 \cdot 10^{-3}$$

c) Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial se obtiene la concentración en el equilibrio:

$$[H_2O] = [CO_2] = \frac{1{,}132\ \text{atm}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}0351\ \text{M}$$

d) Se trata de un equilibrio heterogéneo por lo que el $NaHCO_3$ no aparece en la expresión de la constante K_p, esto quiere decir que es necesaria una cantidad mínima de esta sustancia para que se alcance el equilibrio en un recipiente de ese volumen a esa temperatura, por tanto, si se añade más $NaHCO_3$ el equilibrio no se altera.

Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de equilibrio no cambia, luego la presión en el recipiente sería la misma.

e) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Para obtener más H_2O, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, es necesario extraer cualquiera de los dos productos gaseosos ya que el sistema se desplazará en el sentido en el que se repongan estas sustancias.

f) La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida sin alterar para nada el equilibrio.

(En Galicia 1999 solo se pregunta la reacción y el valor de la constante).

7.68. Cuando en un matraz de 1,00 L se introducen 0,0700 mol de N_2O_4 y se calienta a 35 °C tiene lugar la siguiente reacción:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total de la mezcla es de 2,17 atm. Calcule:
a) El grado de disociación.
b) La presión parcial del NO_2 en el equilibrio.
c) El valor de la constante K_c.

(Canarias 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla en equilibrio se puede obtener el grado de disociación del N_2O_4:

$$0{,}0700 \cdot (1+\alpha)\ \text{mol} = \frac{2{,}17\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (35+273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}227 \rightarrow 22{,}7\ \%$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del NO_2 en el equilibrio es:

$$p_{NO_2} = \frac{(2 \cdot 0{,}0700 \cdot 0{,}227)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (35+273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 0{,}803\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\dfrac{(2n\alpha)^2}{V^2}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{4 \cdot 0{,}0700 \cdot (0{,}227)^2}{1-0{,}227} = 1{,}87 \cdot 10^{-2}$$

7.69. Los ésteres se utilizan en la elaboración de aditivos alimentarios debido a su característico olor a frutas. El butanoato de etilo proporciona el sabor a piña tropical y se obtiene mediante la siguiente reacción:

$$CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3CH_2OH \leftrightarrows CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3 + H_2O$$

En un recipiente se introducen 1,0 mol de ácido butanoico y 1,0 mol de etanol a 293 K. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio la mezcla resultante contiene 0,67 mol de éster y 0,67 mol de agua. Calcule:
a) Los moles de etanol y ácido butanoico que han quedado sin reaccionar en el equilibrio.
b) El valor de la constante K_c.

(Canarias 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$CH_3CH_2CH_2COOH$	CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	H_2O
$n_{inicial}$	1,0	1,0	—	—
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1{,}0 - x$	$1{,}0 - x$	x	x

La cantidad de sustancia formada, $x = 0{,}67$ mol, permite calcular las cantidades de reactivos en el equilibrio:

$$(1 - 0{,}67)\ \text{mol} = 0{,}33\ \text{mol}\ CH_3CH_2CH_2COOH = 0{,}33\ \text{mol}\ H_2O$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3]\,[H_2O]}{[CH_3CH_2CH_2COOH]\,[CH_3CH_2OH]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}67 \cdot 0{,}67}{0{,}33 \cdot 0{,}33} = 4{,}1$$

7.70. En un recipiente de 1,00 L y a 100 °C se encontró que las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 eran, respectivamente, 0,10 M y 0,12 M. Si $K_c = 0{,}212$ para la reacción:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

a) Razone si el sistema se encuentra en equilibrio. Si no lo está, ¿cómo deben variar las concentraciones de ambas sustancias para que se alcance el equilibrio a esa temperatura?
b) Calcule las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 en el equilibrio.
c) Calcule K_p y las presiones en el equilibrio.

(Córdoba 2005)

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L y que no afecta a los cálculos:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{(0{,}12)^2}{0{,}10} = 0{,}14$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, la mezcla no está en equilibrio.

Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c. Para ello, $[NO_2]$ debe aumentar y $[N_2O_4]$ debe disminuir, por este motivo, el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO_2.

b) La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
$c_{inicial}$	0,10	0,12
$c_{transformado}$	x	—
$c_{formado}$	—	$2x$
$c_{equilibrio}$	$0{,}10 - x$	$0{,}12 + 2x$

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

La concentración de sustancia transformada al alcanzarse el equilibrio es:

$$0{,}212 = \frac{(0{,}12 + 2x)^2}{(0{,}10 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 9{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = [0{,}12 + (2 \cdot 9{,}3 \cdot 10^{-3})]\ \text{M} = 0{,}14\ \text{M}$$

$$[N_2O_4] = (0{,}10 - 9{,}3 \cdot 10^{-3})\ \text{M} = 0{,}091\ \text{M}$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $- \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0{,}212) \cdot [(0{,}082 \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}] = 6{,}49$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en equilibrio son:

$$p_{NO_2} = (0{,}14\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K} = 4{,}3\ \text{atm}$$

$$p_{N_2O_4} = (0{,}091\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}8\ \text{atm}$$

7.71. Fritz Haber demostró en 1908 en Alemania que el nitrógeno reacciona con hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas para formar amoniaco según el equilibrio siguiente:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92{,}0\ kJ\ mol^{-1}$$

El proceso Haber, respresentado por esta ecuación, es en la actualidad la fuente principal de fijación de nitrógeno.

A) En relación con la síntesis de amoniaco por el proceso Haber, indique razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) La obtención de amoniaco se favorece aumentando la temperatura.

b) Si disminuye la concentración de nitrógeno el equilibrio se desplaza hacia la formación de amoniaco.

c) Si se aumenta la presión se aumenta el rendimiento en amoniaco.

d) El rendimiento en amoniaco aumenta si se utiliza un catalizador adecuado.

e) Si disminuye el volumen del reactor se obtiene más amoniaco.

B) La constante de equilibrio para la descomposición de NH_3 en N_2 y H_2 a una cierta temperatura es 2,50. Calcule las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio si manteniendo constante esa temperatura, se introduce amoniaco a 1,00 atm en un matraz de 3,0 L cerrado herméticamente.

C) En un recipiente de reacción de 1,00 L, a 227 °C, se introduce amoniaco hasta que la presión sea de 1,00 atm. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del H_2 es de 0,600 atm. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c para el equilibrio:

$$2\ NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

D) La densidad del amoniaco a 18 °C y 746 mmHg es 0,70 g L^{-1}. Calcule la masa molar del mismo.

(Sevilla 2005)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de los reactivos.

b) Falso. Si disminuye la concentración de N_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, en este caso, hacia la formación de N_2.

c) Falso. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de NH_3.

d) Verdadero. Al añadir un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto aumentan las velocidades en ambos sentidos y aunque el equilibrio no se modifica aumenta el rendimiento en amoniaco.

e) Verdadero. Si disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que la esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de NH_3.

B) La tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_3	N_2	H_2
$p_{inicial}$	1,00	—	—
$p_{transformado}$	$2p$	—	—
$p_{formado}$	—	p	$3p$
$p_{equilibrio}$	$1{,}00 - 2p$	p	$3p$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{N_2} \cdot (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$2{,}50 = \frac{p \cdot (3p)^3}{(1-2p)^2}$$

Sacando la raíz cuadrada a la ecuación anterior se obtiene:

$$1{,}58 = \frac{5{,}20\ p^2}{1-2p} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}326 \text{ atm}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$p_{N_2} = 0{,}326$ atm

$p_{H_2} = 3 \cdot (0{,}326 \text{ atm}) = 0{,}978$ atm

$p_{NH_3} = (1 - 2 \cdot 0{,}326)$ atm $= 0{,}348$ atm

C) La tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_3	N_2	H_2
$p_{inicial}$	1,00	—	—
$p_{transformado}$	$2p$	—	—
$p_{formado}$	—	p	$3p$
$p_{equilibrio}$	$1{,}00 - 2p$	p	$3p$

El valor de p_{H_2} en el equilibrio permite determinar el valor de p:

$$3\,p = 0{,}600 \text{ atm} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}200 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$K_p = \frac{0{,}200 \cdot (0{,}600)^3}{(1-0{,}400)^2} = 0{,}120$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= (3+1) - 2 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c a 227 °C es:

$$K_c = 0{,}12 \cdot [0{,}082 \cdot (227 + 273{,}15)]^{-2} = 7{,}14 \cdot 10^{-5}$$

D) Considerando comportamiento ideal, la masa molar de una sustancia gaseosa puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

El valor de la masa molar de ese gas es:

$$M = \frac{(0{,}70 \text{ g L}^{-1}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})\ (18 + 273{,}15) \text{ K}}{746 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 17 \text{ g mol}^{-1}$$

7.72. En un recipiente de 400 L en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 36,0 g de carbono sólido y 132 g de CO_2(g). Al calentar a 900 K se establece el equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

y la presión total de los gases en el equilibrio es de 0,690 atm. Calcule:

a) Moles de C(s), CO_2(g) y CO(g) presentes en el equilibrio.

b) Las constantes K_c y K_p a 900 K.

c) La composición del sistema en equilibrio si a 900 K se introducen en un recipiente de 400 L:

c1) 2,0 mol de CO_2, 2,0 mol de CO y 24 g de carbono.

c2) 3,0 mol de CO_2, 1,0 mol de CO y 1,0 g de carbono.

d) Se dispone de un reactor que contiene C(s), CO_2(g) y CO(g) en equilibrio, indique lo que pasará si, a temperatura constante:

d1) Se introduce C(s) en el reactor.

d2) Se introduce se introduce CO_2(g) en el reactor.

d3) Se elimina CO(g) del reactor.

d4) Se aumenta la presión.

e) Las entalpías de formación del CO y del CO_2 son –111 y –394 kJ mol^{-1}, respectivamente. Indique lo que pasará al aumentar la temperatura de un reactor que contiene C(s), CO_2(g) y CO(g) en equilibrio.

(Valencia 2005)

a) Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$36{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 3{,}00\ \text{mol C} \qquad 132\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} = 3{,}00\ \text{mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	3,00	3,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$3{,}00 - x$	$3{,}00 - x$	$2x$
n_{total}	$(3{,}00 - x) + 2x = (3{,}00 + x)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en equilibrio proporciona el número de moles transformados:

$$(3{,}00 + x) = \frac{0{,}690\ \text{atm} \cdot 400\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}740\ \text{mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(3{,}00 - 0{,}740)\ \text{mol C} = 2{,}26\ \text{mol C}$$

$$(3{,}00 - 0{,}740)\ \text{mol CO}_2 = 2{,}26\ \text{mol CO}_2$$

$$2 \cdot (0{,}740\ \text{mol CO}) = 1{,}48\ \text{mol CO}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{2{,}26\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{400\ \text{L}} = 0{,}417\ \text{atm}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{1{,}48\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{400\ \text{L}} = 0{,}273\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}273)^2}{0{,}417} = 0{,}179$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)^2}{\frac{n_{CO_2}}{V}} = \frac{(n_{CO})^2}{V\,(n_{CO_2})}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{1{,}48^2}{400 \cdot 2{,}26} = 2{,}42 \cdot 10^{-3}$$

c1) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO]_0^2}{[CO_2]_0} = \frac{(n_{CO})_0^2}{V\,(n_{CO_2})_0} = \frac{(2{,}0)^2}{400 \cdot 2{,}0} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse a K_c. Para ello, $[CO_2]$ debe aumentar y $[CO]$ debe disminuir, por tanto, el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de CO_2 y C.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	n	2,0	2,0
$n_{transformado}$	—	—	$2x$
$n_{formado}$	x	x	—
$n_{equilibrio}$	$n + x$	$2 + x$	$2 - 2x$

El número de moles formados es:

$$2{,}42 \cdot 10^{-3} = \frac{(2{,}0 - 2x)^2}{400 \cdot (2{,}0 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}26 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$24 \text{ g C} + 0{,}26 \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 27 \text{ g C}$$

$$(2{,}0 + 0{,}26) \text{ mol } CO_2 = 2{,}3 \text{ mol } CO_2$$

$$(2{,}0 - 2 \cdot 0{,}26) \text{ mol CO} = 1{,}5 \text{ mol CO}$$

c2) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{(1{,}0)^2}{400 \cdot 3{,}0} = 8{,}3 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c. Para ello, $[CO_2]$ debe disminuir y $[CO]$ debe aumentar, por tanto, el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de CO.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	n	3,0	1,0
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$n - x$	$3{,}0 - x$	$1{,}0 + 2x$

El número de moles formados es:

$$2{,}42\cdot10^{-3} = \frac{(1{,}0+2x)^2}{400\cdot(3{,}0-x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}30 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$1{,}0 \text{ g C} - \left(0{,}30 \text{ mol C}\cdot\frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) = -2{,}6 \text{ g C}$$

Como se observa, se obtiene un resultado absurdo lo que quiere decir que se consume todo el C y, por lo tanto, no se alcanza el equilibrio.

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

d1) Si se añade más C, no se ejerce ningún efecto sobre el equilibrio, ya que como se observa en la expresión de la constante de equilibrio por tratarse de un sólido, no forma parte de la misma.

d2) Si se introduce más CO_2 a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de CO.

d3) Si se elimina CO del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de CO.

d4) Si se aumenta la presión del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de CO_2.

e) Previamente, hay que calcular la variación de entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos. El valor de la entalpía sirve para determinar si el proceso es exotérmico o endotérmico.

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_\text{p}\, \Delta_\text{f}H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, \Delta_\text{f}H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 2 \text{ mol CO}\cdot\frac{-111 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} - 1 \text{ mol CO}_2\cdot\frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} = 172 \text{ kJ}$$

Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de CO.

7.73. La descomposición del fosgeno se produce según la reacción:

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$$

En condiciones de equilibrio un recipiente de 1,0 L contiene 1,0 mol de $COCl_2$, 1,0 mol de CO y 0,25 mol de Cl_2. Calcule:

a) El valor de la constante de equilibrio.

b) Los moles de fosgeno que deben añadirse al equilibrio inicial para que una vez restablecido el equilibrio, se haya duplicado el número de moles de fosgeno.

(Córdoba 2006)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_\text{c} = \frac{[Cl_2]\,[CO]}{[COCl_2]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es 1,0 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_\text{c} = \frac{0{,}25\cdot1{,}0}{1{,}0} = 0{,}25$$

b) Llamando n al número de moles de $COCl_2$ que se añaden al sistema en equilibrio, la tabla de moles correspondiente al mismo es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$n_{inicial}$	$(1{,}0 + n)$	1,0	0,25
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$(1{,}0 + n) - x = 2$	$1{,}0 + x$	$0{,}25 + x$

El número de moles transformados en el equilibrio es:

$$0{,}25 = \frac{(1{,}0 + x) \cdot (0{,}25 + x)}{2{,}0} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}18 \text{ mol}$$

El número de moles de $COCl_2$ que se ha añadido al sistema es:

$$(1{,}0 + n) - 0{,}18 = 2{,}0 \qquad \rightarrow \qquad n = 1{,}2 \text{ mol } COCl_2$$

7.74. En un recipiente cerrado de 1,00 L en el que se ha hecho el vacío se introduce 1,988 g de yodo sólido, I_2. Se calienta hasta una temperatura de 1.473 K, alcanzándose una presión de 1,33 atm. En estas condiciones todo el yodo se encuentra vaporizado y parcialmente disociado según:

$$I_2(g) \leftrightarrows 2\ I(g)$$

Calcule:

a) El grado de disociación del yodo.

b) Los valores de K_c y K_p.

(Cádiz 2006)

a) El número de moles iniciales de yodo es:

$$1{,}988 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253{,}8 \text{ g } I_2} = 7{,}833 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I_2	I
$n_{inicial}$	$7{,}833 \cdot 10^{-3}$	—
$n_{transformado}$	x	—
$n_{formado}$	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$7{,}8 \cdot 10^{-3} - x$	$2x$
n_{total}	$(7{,}833 \cdot 10^{-3} - x) + 2x = (7{,}833 \cdot 10^{-3} + x)$	

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$(7{,}833 \cdot 10^{-3} + x) = \frac{1{,}33 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.473 \text{ K}} \qquad \rightarrow \qquad x = 3{,}18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{3{,}18 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2 \text{ (disociado)}}{7{,}833 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2 \text{ (inicial)}} = 0{,}406 \rightarrow 40{,}6\ \%$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{4x^2}{(n-x)\,V}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{4 \cdot (3{,}18 \cdot 10^{-3})^2}{(7{,}833 \cdot 10^{-3} - 3{,}18 \cdot 10^{-3})} = 8{,}69 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (8{,}69 \cdot 10^{-3}) \cdot (0{,}082 \cdot 1.473) = 1{,}05$$

7.75. En un reactor de 5,00 L se introducen inicialmente 0,800 mol de CS_2 y 0,800 mol de H_2. Cuando, a 300 °C, se establece el equilibrio:

$$CS_2(g) + 4\,H_2(g) \leftrightarrows CH_4(g) + 2\,H_2S(g)$$

la concentración de CH_4 es de 0,0250 mol L^{-1}. Calcule:
a) La composición de la mezcla en el equilibrio
b) K_c y K_p a dicha temperatura.
c) Presión de la mezcla gaseosa en equilibrio.
d) Indique justificadamente cómo afectaría al equilibrio un incremento de la presión del sistema.

(Murcia 2006) (Murcia 2017)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CS_2	H_2	CH_4	H_2S
$n_{inicial}$	0,800	0,800	—	—
$n_{transformado}$	x	$4x$	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}800 - x$	$0{,}800 - 4x$	x	$2x$

A partir de la concentración de CH_4 en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$0{,}0250 \text{ mol L}^{-1} = \frac{x}{5{,}00 \text{ L}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}125 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2S] = \frac{2 \cdot (0{,}125 \text{ mol})}{5{,}00 \text{ L}} = 0{,}0500 \text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{(0{,}800 - 4 \cdot 0{,}125) \text{ mol}}{5{,}00 \text{ L}} = 0{,}0600 \text{ M}$$

$$[CS_2] = \frac{(0{,}800 - 0{,}125) \text{ mol}}{5{,}00 \text{ L}} = 0{,}135 \text{ M}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[H_2S]^2\,[CH_4]}{[H_2]^4\,[CS_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0{,}0500)^2 \cdot 0{,}0250}{(0{,}0600)^4 \cdot 0{,}135} = 35{,}7$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 3 – 5 = –2

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 35{,}7 \cdot [0{,}082 \cdot (300 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}62 \cdot 10^{-2}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p_{H_2S} = (0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}35\ \text{atm}$$

$$p_{CH_4} = (0{,}0250\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}17\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = (0{,}0600\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}82\ \text{atm}$$

$$p_{CS_2} = (0{,}135\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 6{,}34\ \text{atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de CH_4 y H_2S.

(En Murcia 2017 se parte de otros datos y se cambia el apartado final).

7.76. La reacción en equilibrio:

$$2\ NOCl(g) \leftrightarrows 2\ NO(g) + Cl_2(g)$$

se ha estudiado a 462 °C y a un volumen constante de 1,00 L. Inicialmente se depositó 2,00 mol de NOCl en el recipiente y, cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33,0 % del NOCl. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio esa temperatura.

(Canarias 2006)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl_2
$n_{inicial}$	2,00	—	—
$n_{transformado}$	$2\,x$	—	—
$n_{formado}$	—	$2\,x$	x
$n_{equilibrio}$	$2{,}00 - 2\,x$	$2\,x$	x

El valor del grado de disociación proporciona el número de moles transformados:

$$\frac{2x\ \text{mol (disociado)}}{2{,}00\ \text{mol (inicial)}} = 0{,}330 \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}330\ \text{mol}$$

La expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[NO]^2\ [Cl_2]}{[NOCl]^2}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 0{,}330)^2 \cdot 0{,}330}{(2{,}00 - 2 \cdot 0{,}330)^2} = 8{,}01 \cdot 10^{-2}$$

7.77. Se colocan 0,100 mol de HI en un matraz de 5,00 mL a 450 °C. ¿Cuáles serán las concentraciones de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en el equilibrio, sabiendo que la constante de disociación de dicho compuesto a 450 °C es 0,0175?

(Canarias 2006)

El equilibrio correspondiente a la disociación del HI es:

$$2\ HI(g) \leftrightarrows I_2(g) + H_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HI	I_2	H_2
$n_{inicial}$	0,100	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}100 - 2x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[I_2]\,[H_2]}{[HI]^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no influye en el valor de K_c, el número de moles formados es:

$$0{,}0175 = \frac{x^2}{(0{,}100 - 2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0104\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = [I_2] = \frac{0{,}0104\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{mL}} \cdot \frac{10^{-3}\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 2{,}09\ \text{M}$$

$$[HI] = \frac{(0{,}100 - 2 \cdot 0{,}0104)\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{mL}} \cdot \frac{10^{-3}\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 15{,}8\ \text{M}$$

7.78. En un recipiente de 10,0 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introduce 10,0 g de carbonato de calcio. Al calentar a 800 °C se establece el equilibrio:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

La presión en el equilibrio es de 170 mmHg. Calcule:

a) K_p y K_c para el equilibrio indicado.

b) Los gramos de $CaCO_3$, CaO y CO_2 presentes en el equilibrio.

c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, calentando a 800 °C se introducen:

c1) 1,00 g de $CaCO_3(s)$, 1,00 g de CaO(s) y 1,00 g de $CO_2(g)$.

c2) 1,00 g de $CaCO_3(s)$, 0,300 g de CaO(s) y 1,00 g de $CO_2(g)$.

c3) 1,00 g de $CaCO_3(s)$ y 1,00 g de CaO(s).

(Valencia 2006)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y como hay un único componente gaseoso la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{CO_2}$$

La presión en el equilibrio, expresada en atm, proporciona el valor de la constante K_p:

$$K_p = 170\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}224$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 1 - 0 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}224 \cdot [0{,}082 \cdot (800 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}55 \cdot 10^{-3}$$

b) La presión del CO_2 proporciona el número de moles formados de esta sustancia y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles formados de CaO y transformados de $CaCO_3$. Considerando comportamiento ideal:

$$x = \frac{0{,}224\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}55 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Las masas de las sustancias en el equilibrio son:

$$2{,}55 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 1{,}12\ \text{g CO}_2$$

$$2{,}55 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{56{,}1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}} = 1{,}43\ \text{g CaO}$$

$$10{,}0\ \text{g CaCO}_3 - \left(2{,}55 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3}\right) = 7{,}45\ \text{g CaCO}_3$$

c1) Si la temperatura se mantiene constante el valor de la constante de equilibrio no cambia por lo que a partir de la misma se puede deducir la composición de equilibrio.

Como inicialmente el matraz contiene CO_2 es preciso conocer el valor del cociente de reacción, Q_p, para saber en qué sentido se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{CO_2})_0 = \frac{1{,}00\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15)\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}400\ \text{atm}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse a K_c. Para ello, p_{CO_2} debe disminuir, por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$.

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	$CaCO_3$	CaO	CO_2
p_{inicial}	n	n'	0,400
$p_{\text{transformado}}$	—	x	p
p_{formado}	x	x	—
$p_{\text{equilibrio}}$	$n + x$	$n' - x$	$0{,}400 - p$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene la presión de sustancia que se transforma:

$$0{,}224 = (0{,}400 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}176\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, este valor de la presión proporciona el número de moles de CO_2 transformados:

$$x = \frac{0{,}176\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}0100\ \text{mol CO}_2$$

Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

$$1{,}00\ \text{g CO}_2 - \left(0{,}0100\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2}\right) = 0{,}560\ \text{g CO}_2$$

$$1{,}00\ \text{g CaO} - \left(0{,}0100\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{56{,}1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}}\right) = 0{,}440\ \text{g CaO}$$

$$1{,}00\ \text{g CaCO}_3 + \left(0{,}0100\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3}\right) = 2{,}00\ \text{g CaCO}_3$$

c2) Las cantidades son las mismas que las del apartado anterior, excepto la cantidad inicial de CaO (0,300 g) que, como se observa, es menor que la mínima que debe existir en ese recipiente para que se alcance el equilibrio a esa temperatura (0,560 g), por tanto, no se alcanza el equilibrio.

c3) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y para que se alcance el equilibrio debe disociarse $CaCO_3$ hasta que se alcance la presión de equilibrio del enunciado. Por lo tanto, considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 en el equilibrio en esas condiciones es:

$$x = \frac{0{,}224\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}0127\ \text{mol CO}_2$$

La masa de sólido que debe disociarse es:

$$0{,}0127\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3} = 1{,}27\ \text{g CaCO}_3$$

Como se observa, esa cantidad de $CaCO_3$ es mayor que la inicial (1,00 g) lo que indica que se transforma todo el $CaCO_3$ y no se alcanza el equilibrio.

7.79. Dada la siguiente reacción:

$$2\ \text{NO(g)} + 2\ \text{H}_2\text{(g)} \leftrightarrows \text{N}_2\text{(g)} + 2\ \text{H}_2\text{O(g)}$$

A partir de los datos de la tabla:

Experiencia	$[NO]_0$ (mol L^{-1})	$[H_2]_0$ (mol L^{-1})	v (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,15	0,15	0,0025
2	0,15	0,30	0,0050
3	0,30	0,15	0,0100

a) Calcule la ecuación de velocidad y el orden de la reacción.

b) Para la reacción anterior, en un recipiente de 10 L a 800 K, se encierra 1,0 mol de NO(g) y 1,0 mol de H_2(g). Cuando se alcanza el equilibrio se hallan presentes 0,30 mol de monóxido de nitrógeno. Calcule:

b1) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.

b2) El valor de las constantes K_c y K_p.

b3) La presión parcial de cada uno de los compuestos en el equilibrio.

(Asturias 2006)

a) La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{NO}]^a\ [\text{H}_2]^b$$

Sustituyendo los valores de las experiencias realizadas:

$$v_1 = k\ (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b = 0{,}0025\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$v_2 = k\ (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^b = 0{,}0050\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$v_3 = k\ (0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b = 0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes parciales de reacción:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{k\ (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b} = \frac{0{,}0050\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{0{,}0025\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 2 \rightarrow 2^b = 2 \rightarrow b = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{k\ (0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b} = \frac{0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{0{,}0025\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 4 \rightarrow 2^a = 4 \rightarrow a = 2$$

El orden total de la reacción es, $(a + b) = (2 + 1) = 3$.

El valor de constante de velocidad se puede obtener a partir de los valores obtenidos en uno de los experimentos, por ejemplo en el 1:

$$k = \frac{0{,}0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0{,}15 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0{,}15 \text{ mol L}^{-1})} = 0{,}74 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = 0{,}74 \text{ [NO]}^2 \text{ [H}_2\text{]}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NO	H_2	N_2	H_2O
n_{inicial}	1,0	1,0	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	$2x$	—	—
n_{formado}	—	—	x	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}0 - 2x$	$1{,}0 - 2x$	x	$2x$

A partir de la cantidad de NO en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$1 - 2x = 0{,}30 \text{ mol} \qquad \longrightarrow \qquad x = 0{,}35 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$\text{[NO]} = \text{[H}_2\text{]} = \frac{0{,}30 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0{,}030 \text{ M}$$

$$\text{[N}_2\text{]} = \frac{0{,}35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0{,}035 \text{ M}$$

$$\text{[H}_2\text{O]} = \frac{2 \cdot 0{,}35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0{,}070 \text{ M}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{\text{[N}_2\text{] [H}_2\text{O]}^2}{\text{[NO]}^2 \text{ [H}_2\text{]}^2}$$

El valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}035 \cdot (0{,}070)^2}{(0{,}030)^2 \cdot (0{,}030)^2} = 2{,}1 \cdot 10^2$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c \, (RT)^{\Delta v}$$

siendo, $\Delta v = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq. reactivos gas = (1 + 2) – (2 + 2) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c \, (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2{,}1 \cdot 10^2) \cdot (0{,}082 \cdot 800)^{-1} = 3{,}2$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}} = p_{\text{H}_2} = (0{,}030 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 2{,}0 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = (0{,}035 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 2{,}3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0{,}070 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 4{,}6 \text{ atm}$$

7.80. En un recipiente de 2,00 L se introducen 4,90 g de CuO y se calienta hasta 1.025 °C alcanzándose el equilibrio siguiente:

$$4\ CuO(s) \leftrightarrows 2\ Cu_2O(s) + O_2(g)$$

La presión que se mide entonces es de 0,50 atm. Calcule:
a) Los moles de oxígeno que se han formado.
b) Las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
c) Los gramos de CuO que quedan sin descomponer.

(Murcia 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O_2 es:

$$n = \frac{0{,}50\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.025 + 273{,}15)\ \text{K}} = 9{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ O_2$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión y valor de la constante K_p es:

$$K_p = p_{O_2} = 0{,}50$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 0 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}50 \cdot [0{,}082 \cdot (1.025 + 273{,}15)]^{-1} = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$$

c) La masa de CuO que se descompone es:

$$9{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{4\ \text{mol CuO}}{1\ \text{mol}\ O_2} \cdot \frac{79{,}5\ \text{g CuO}}{1\ \text{mol CuO}} = 3{,}0\ \text{g CuO}$$

La masa de CuO que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$4{,}90\ \text{g CuO (inicial)} - 3{,}0\ \text{g CuO (descompuesto)} = 1{,}9\ \text{g CuO}$$

7.81. Un recipiente cuyo volumen es *V* L contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2,00 mol de pentacloruro de fósforo, 2,00 mol de tricloruro de fósforo y 2,00 mol de cloro. La presión en el interior del recipiente es de 3,00 atm y la temperatura de 266 °C.
Se introduce ahora una cierta cantidad de gas cloro, manteniendo constantes presión y temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es 2 *V* L. Se desea saber:
a) El volumen *V* del recipiente.
b) El valor de las constantes K_c y K_p.
c) El número de moles de cloro añadido.
d) Los valores de las presiones parciales en el equilibrio tras la adición del cloro.

(Asturias 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(2{,}00 + 2{,}00 + 2{,}00)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (266 + 273{,}15)\ \text{K}}{3{,}00\ \text{atm}} = 88{,}4\ \text{L}$$

b) El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\ (p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

Como el número de moles de cada especie es el mismo, las presiones parciales también lo son, por lo que de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión de K_p queda simplificada:

$$K_p = p_{PCl_3} = p\ y_{PCl_3}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 3{,}00 \cdot \frac{2{,}00}{(2{,}00 + 2{,}00 + 2{,}00)} = 1{,}00$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 1{,}00 \cdot [0{,}082 \cdot (266 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}26 \cdot 10^{-2}$$

c) Si se introducen n mol de Cl_2 en el recipiente, a p y T constantes, de forma que el volumen se hace $2V$, considerando comportamiento ideal, el número de moles introducidos es:

$$(6{,}00 + n)\ \text{mol} = \frac{3{,}00\ \text{atm} \cdot (2 \cdot 88{,}4\ \text{L})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (266 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad n = 6{,}00\ \text{mol Cl}_2$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada"

Si se añade Cl_2 al recipiente a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que este se consuma, es decir, hacia la formación de PCl_5.

La nueva tabla de moles es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	2,00	2,00	(2,00 + 6,00)
$n_{transformado}$	—	x	x
$n_{formado}$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$2{,}00 + x$	$2{,}00 - x$	$8{,}00 - x$
n_{total}	$(2{,}00 + x) + (2{,}00 - x) + (8{,}00 - x) = 12{,}00 - x$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{\left(p \cdot \frac{2{,}00 - x}{12{,}00 - x}\right)\left(p \cdot \frac{8{,}00 - x}{12{,}00 - x}\right)}{\left(p \cdot \frac{2{,}00 + x}{12{,}00 - x}\right)} = p \cdot \frac{(2{,}00 - x)\ (8{,}00 - x)}{(2{,}00 + x)\ (12{,}00 - x)}$$

La cantidad de sustancia que se transforma es:

$$1{,}00 = 3{,}00 \cdot \frac{(2{,}00 - x)\ (8{,}00 - x)}{(2{,}00 + x)\ (12{,}00 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}568\ \text{mol}$$

Las presiones parciales al alcanzarse el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = 3{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(2{,}00 - 0{,}568)\ \text{mol}}{(12{,}00 - 0{,}568)\ \text{mol}} = 0{,}376\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = 3{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(8{,}00 - 0{,}568)\ \text{mol}}{(12{,}00 - 0{,}568)\ \text{mol}} = 1{,}95\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = 3{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(2{,}00 + 0{,}568)\ \text{mol}}{(12{,}00 - 0{,}568)\ \text{mol}} = 0{,}674\ \text{atm}$$

7.82. En un recipiente de 10,0 L se introducen 208,5 g de pentacloruro de fósforo; se calienta a 360 °C, provocando la descomposición de dicho compuesto según la siguiente reacción endotérmica:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

cuya constante de equilibrio K_c = 0,010 mol L^{-1} a 360 °C. Calcule:
a) La composición, el grado de disociación, las presiones parciales en el equilibrio y K_p.
b) Si sobre el equilibrio anterior se agrega 1,00 mol de Cl_2 (V= cte), calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.
c) Si sobre el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen del recipiente a 5,00 L, calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.

(Córdoba 2007)

a) La concentración de sustancia inicial es:

$$c = \frac{208{,}5\ \text{g PCl}_5}{10{,}0\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol PCl}_5}{208{,}5\ \text{g PCl}_5} = 0{,}100\ \text{M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio en función de la concentración de sustancia inicial y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$c_{inicial}$	c	—	—
$c_{transformado}$	$c\alpha$	—	—
$c_{formado}$	—	$c\alpha$	$c\alpha$
$c_{equilibrio}$	$c - c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(c\alpha)\,(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$0{,}010 = \frac{0{,}100\ \alpha^2}{(1-\alpha)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}27\ \rightarrow\ 27\ \%$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}100\ \text{M} \cdot 0{,}27 = 0{,}027\ \text{M}$$

$$[PCl_5] = 0{,}100\ \text{M} \cdot (1 - 0{,}27) = 0{,}073\ \text{M}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}027\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (360 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}4\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}073\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (360 + 273{,}15)\ \text{K} = 3{,}8\ \text{atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1{,}4 \cdot 1{,}4}{3{,}8} = 0{,}52$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

La concentración de Cl_2 que se añade al recipiente es:

$$\frac{1{,}00 \text{ mol } Cl_2}{10{,}0 \text{ L}} = 0{,}100 \text{ M}$$

Si al equilibrio anterior se le añade Cl_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 para así conseguir consumir el Cl_2 añadido. La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$c_{inicial}$	0,073	0,027	(0,100 + 0,027)
$c_{transformado}$	—	x	x
$c_{formado}$	x	—	—
$c_{equilibrio}$	0,073 + x	0,027 – x	0,127 – x

La concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}010 = \frac{(0{,}027 - x) \cdot (0{,}127 - x)}{(0{,}073 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}019 \text{ M}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[Cl_2] = (0{,}027 - 0{,}019) \text{ M} = 0{,}0080 \text{ M}$$

$$[PCl_3] = (0{,}127 - 0{,}019) \text{ M} = 0{,}11 \text{ M}$$

$$[PCl_5] = (0{,}073 + 0{,}019) \text{ M} = 0{,}092 \text{ M}$$

El grado de disociación, medido respecto de la concentración inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{(0{,}100 - 0{,}092) \text{ M (disociado)}}{0{,}100 \text{ M (inicial)}} = 0{,}080 \rightarrow 8{,}0 \text{ \%}$$

c) Si en el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la concentración y la presión se duplican; y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia donde menos moles de gas haya para que descienda la presión, es decir, hacia la formación de PCl_5.

La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$c_{inicial}$	2 · 0,073	2 · 0,027	2 · 0,027
$c_{transformado}$	—	x	x
$c_{formado}$	x	—	—
$c_{equilibrio}$	0,146 + x	0,054 – x	0,054 – x

La concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}010 = \frac{(0{,}054 - x) \cdot (0{,}054 - x)}{(0{,}146 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}014 \text{ M}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[Cl_2] = [PCl_3] = (0{,}054 - 0{,}014) \text{ M} = 0{,}040 \text{ M}$$

$$[PCl_5] = (0{,}146 + 0{,}014) \text{ M} = 0{,}16 \text{ M}$$

El grado de disociación, medido respecto de la cantidad inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{(2 \cdot 0{,}100 - 0{,}16)\ \text{M (disociado)}}{2 \cdot 0{,}100\ \text{M (inicial)}} = 0{,}20 \ \rightarrow 20\ \%$$

7.83. El dióxido de nitrógeno se disocia según la siguiente reacción:

$$2\ NO_2(g) \leftrightarrows 2\ NO(g) + O_2(g)$$

Un recipiente metálico de 2,00 L de capacidad contiene solamente NO_2 a 25 °C y 21,1 atm de presión. Se calienta el recipiente hasta 300 °C manteniéndose constante el volumen y se observa que la presión de equilibrio en el recipiente es de 50,0 atm. Calcule:

a) Las concentraciones de las especies en el equilibrio.

b) El grado de disociación del NO_2.

c) El valor de K_p para el equilibrio de disociación del NO_2.

(Canarias 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NO_2 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$n = \frac{21{,}1\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}73\ \text{mol NO}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	NO_2	NO	O_2
$n_{inicial}$	1,73	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—
$n_{formado}$	—	$2x$	x
$n_{equilibrio}$	$1{,}73 - 2x$	$2x$	x
n_{total}	$(1{,}73 - 2x) + 2x + x = (1{,}73 + x)$		

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados en el equilibrio:

$$(1{,}73 + x) = \frac{50{,}0\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}398\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = \frac{[1{,}73 - (2 \cdot 0{,}398)]\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}467\ \text{M}$$

$$[NO] = \frac{2 \cdot 0{,}398\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}398\ \text{M}$$

$$[O_2] = \frac{0{,}398\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}199\ \text{M}$$

b) El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{2x}{n} = \frac{2 \cdot 0{,}398\ \text{mol (disociado)}}{1{,}73\ \text{mol (inicial)}} = 0{,}460 \ \rightarrow \ 46{,}0\ \%$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NO_2} = \frac{(0{,}467\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 11{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{NO} = \frac{(0{,}398\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 9{,}35\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{(0{,}199\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 4{,}68\ \text{atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO})^2 (p_{O_2})}{(p_{NO_2})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(9{,}35)^2 \cdot 4{,}68}{(11{,}2)^2} = 3{,}26$$

7.84. Para la reacción:

$Br_2(g) \leftrightarrows 2\ Br(g)$ el valor de K_c es $1{,}04 \cdot 10^{-3}$ a 1.012 °C.

Si una vez que se alcanza el equilibrio en un recipiente de 200 cm^3 quedan $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol de Br_2:

a) ¿Cuántos moles de Br (atómico) estarán presentes en el equilibrio?

b) Si se sabe que la reacción de disociación del Br_2 es endotérmica, ¿cómo se puede aumentar la cantidad de bromo atómico?

c) ¿Cuáles de las medidas que se proponen en el apartado b) pueden afectar al valor de K_c?

(Canarias 2007)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

El valor de [Br] en el equilibrio es:

$$1{,}04 \cdot 10^{-3} = \frac{[Br]^2}{\frac{4{,}5 \cdot 10^{-2}}{0{,}200}} \qquad \rightarrow \qquad [Br] = 1{,}5 \cdot 10^{-2}\ M$$

El número de moles de Br en el equilibrio es:

$$200\ cm^3 \cdot \frac{1{,}5 \cdot 10^{-2}\ mol\ Br}{1\ L} \cdot \frac{1\ L}{10^3\ cm^3} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol\ Br$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si la reacción de disociación del Br_2 es endotérmica ($\Delta H > 0$), para que el equilibrio se desplace hacia la formación de Br es necesario que se produzca un aumento de la temperatura.

▪ Como no existe la misma cantidad de moléculas gaseosas en los reactivos y productos, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para que la reacción se desplace hacia la formación de Br es necesario que se produzca un descenso de presión a temperatura constante o un aumento del volumen del recipiente (ley de Boyle-Mariotte).

▪ También se favorece la formación de Br si se produce la extracción del mismo a medida que se va formando, en otras palabras, si se disminuye [Br].

c) De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante de equilibrio, K_c, de una reacción solo se ve afectada con los cambios en la temperatura.

7.85. A 700 °C, $K_c = 20{,}4$ para la reacción:

$SO_2(g) + ½\ O_2(g) \leftrightarrows SO_3(g)$

a) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $SO_3(g) \leftrightarrows SO_2(g) + ½\ O_2(g)$?

b) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ SO_3(g)$?

c) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ SO_3(g)$?

(Valencia 2007)

La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción dada es:

$$K_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2]\,[O_2]^{½}} = 20{,}4$$

a) La expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta es:

$$K_{c(a)} = \frac{[SO_2]\,[O_2]^{½}}{[SO_3]}$$

Comparando esta constante con la de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_{c(a)} = \frac{1}{K_c}$$

El valor de la constante $K_{c(a)}$ es:

$$K_{c(a)} = \frac{1}{20{,}4} = 4{,}90\cdot10^{-2}$$

b) La expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta es:

$$K_{c(b)} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]}$$

Comparando esta constante con la de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_{c(b)} = (K_c)^2$$

El valor de la constante $K_{c(b)}$ es:

$$K_{c(b)} = (20{,}4)^2 = 416$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (2 +1) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 416 \cdot [0{,}082 \cdot (700 + 273{,}15)]^{-1} = 5{,}21$$

7.86. Considere el equilibrio siguiente, para el cual $\Delta H° < 0$:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\,SO_3(g)$$

¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a una mezcla de los tres gases en equilibrio?

a) La mezcla de reacción se calienta.

b) Se adiciona $O_2(g)$ al sistema.

c) Se duplica el volumen del recipiente de reacción.

d) Se añade un catalizador a la mezcla.

e) Se aumenta la presión total del sistema añadiendo un gas noble.

f) Se retira $SO_3(g)$ del sistema.

(Valencia 2007)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) Si se calienta la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y baje la temperatura. Como se trata de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de $SO_2(g)$.

b) Si se adiciona $O_2(g)$ al sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $O_2(g)$ añadido, es decir, hacia la formación de $SO_3(g)$.

c) Si se duplica el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace la mitad. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $SO_2(g)$.

d) Si se añade un catalizador a la mezcla en equilibrio el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa consiguiendo que el equilibrio se alcance en menos tiempo.

e) Si se aumenta la presión añadiendo un gas inerte y suponiendo que este cambio se realiza a temperatura y volumen constantes, el equilibrio permanece inalterado ya que los choques con las moléculas de inerte no producen ningún tipo de reacción.

f) Si se retira $SO_3(g)$ del sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se reponga el $SO_3(g)$ extraído, es decir, hacia la formación de $SO_3(g)$.

7.87. Se tiene el equilibrio:

$$NH_4HS(s) \leftrightarrows NH_3(g) + H_2S(g) \qquad \text{cuya constante es } K_p = 1{,}7 \text{ a } 50\ °C.$$

a) En un recipiente de 1,00 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 20,44 g de NH_4HS, y se calienta a 50 °C. Calcule los moles de cada especie presentes en el equilibrio.
b) ¿Qué pasa si el recipiente es de 100 L en las mismas condiciones que el apartado anterior? Calcule los moles de cada especie presentes en el equilibrio.
c) Calcule la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,200 mol de NH_3 y 0,100 mol de H_2S a 50 °C.
d) Calcule la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,00100 mol de NH_3 y 0,100 mol de H_2S a 50 °C.

(Valencia 2007)

a) El número de moles inciales de NH_4HS es:

$$20{,}44 \text{ g } NH_4HS \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4HS}{51{,}1 \text{ g } NH_4HS} = 0{,}400 \text{ mol } NH_4HS$$

La tabla de moles es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
n_{inicial}	0,400	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}400 - x$	x	x

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, existe el mismo número de moles de NH_3 y H_2S por lo que sus presiones parciales serán iguales:

$$p = p_{NH_3} = p_{H_2S}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{H_2S}) = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas es:

$$1{,}7 = p^2 \qquad \rightarrow \qquad p = 1{,}3 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NH_3 y H_2S correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{1{,}3 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}049 \text{ mol}$$

Los moles de NH_4HS en el equilibrio son:

$$0{,}400\ \text{mol NH}_4\text{HS} - \left(0{,}049\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{HS}}{1\ \text{mol NH}_3}\right) = 0{,}35\ \text{mol NH}_4\text{HS}$$

b) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y con ella las presiones parciales de los gases:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 1{,}3\ \text{atm}$$

El número de moles de NH_3 y H_2S correspondientes a esa presión para un recipiente de 100 L es:

$$x = \frac{1{,}3\ \text{atm} \cdot 100\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}} = 4{,}9\ \text{mol}$$

Como se observa, el número de moles de gas que se forman y, por tanto, de NH_4HS que se transforman (4,9) es mucho mayor que el número de moles de NH_4HS iniciales (0,400) lo cual quiere decir que en un matraz de 100 L todo el NH_4HS se descompone y no se alcanza el equilibrio.

c) Al permanecer constante la temperatura, la situación es la misma que la del apartado anterior y las presiones correspondiente a las cantidades iniciales de NH_3 y H_2S son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0{,}200\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 5{,}30\ \text{atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0{,}100\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 2{,}65\ \text{atm}$$

La reacción evoluciona hacia la izquierda para la formación de NH_4HS y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
p_{inicial}	—	5,30	2,65
$p_{\text{transformado}}$	—	p	p
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	x	$5{,}30 - p$	$2{,}65 - p$

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$1{,}7 = (5{,}30 - p) \cdot (2{,}65 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 2{,}1\ \text{atm}$$

El número de moles correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{2{,}1\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}079\ \text{mol}$$

Los cantidades de las especies en el equilibrio son:

$$(0{,}200 - 0{,}079)\ \text{mol NH}_3 = 0{,}12\ \text{mol NH}_3$$

$$(0{,}100 - 0{,}079)\ \text{mol H}_2\text{S} = 0{,}021\ \text{mol H}_2\text{S}$$

$$0{,}079\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{HS}}{1\ \text{mol NH}_3} = 0{,}079\ \text{mol NH}_4\text{HS}$$

d) Como la temperatura permanece constante, la situación es la misma que la del apartado anterior y las presiones correspondiente a los moles iniciales de NH_3 y H_2S son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0{,}0100\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 0{,}0265\ \text{atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0{,}100\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 2{,}65\ \text{atm}$$

El sistema se desplaza hacia la izquierda para la formación de NH_4HS y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
$p_{inicial}$	—	0,0265	2,65
$p_{transformado}$	—	p	p
$p_{formado}$	x	—	—
$p_{equilibrio}$	x	$0{,}0265 - p$	$2{,}65 - p$

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$1{,}7 = (0{,}0265 - p) \cdot (2{,}65 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 3{,}2 \text{ atm}$$

El valor de la presión obtenido carece de sentido, ya que es mayor que las presiones parciales iniciales de ambos gases. Esto quiere decir que las cantidades de NH_3 y H_2S se consumen completamente para formar NH_4HS y no se alcanza el equilibrio en esas condiciones de presión y temperatura.

7.88. Con los datos que se indican en la tabla, referidos a 25,0 °C, calcule K_p a 25,0 °C y 160 °C para el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

	$NaHCO_3(s)$	$Na_2CO_3(s)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	−949	−1.131	−394	−242
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	102	136	214	189

(Datos. Para resolver este problema hay que suponer que $\Delta_r H°$ es constante en el intervalo de temperatura considerado, que la fase gaseosa puede considerarse ideal y que la variación de K_p con la presión total es despreciable).

(Valencia 2007)

La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de $\Delta G°$ se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

▪ La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(Na_2CO_3)] - 2\ \Delta_f H°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) + \left(1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot \frac{-1.131 \text{ kJ}}{\text{mol } Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2 \text{ mol } NaHCO_3 \cdot \frac{-949 \text{ kJ}}{\text{mol } NaHCO_3}\right) = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S° = [S°(H_2O) + S°(CO_2) + S°(Na_2CO_3)] - 2\ S°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{189 \text{ kJ}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{214 \text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) + \left(1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot \frac{136 \text{ J}}{\text{K mol } Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2 \text{ mol } NaHCO_3 \cdot \frac{102 \text{ J}}{\text{K mol } NaHCO_3}\right) = 335 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (131\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(335\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 31{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El valor de K_p a 25 °C es:

$$K_{p(25\ °C)} = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{31{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 3{,}56 \cdot 10^{-6}$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite calcular la dependencia de K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la constante K_p a 160 °C es:

$$\ln\frac{K_{p\ (160\ °C)}}{3{,}56 \cdot 10^{-6}} = \frac{131\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(160 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{p\ (160\ °C)} = 50{,}6$.

7.89. A 400 °C y presión total de 10 atm, el amoníaco, NH_3, contenido en un recipiente se encuentra disociado en sus elementos, H_2 y N_2, en un 80 %.
a) Calcule el valor de la presión en el recipiente si la disociación fuese del 50 % sin variar ni el volumen ni la temperatura.
b) La temperatura que debería alcanzar el recipiente para que la disociación volviera a ser del 80 %, sin variar el volumen ni la presión aplicada en el apartado a).

(Canarias 2008) (Canarias 2012)

El equilibrio correspondiente a la disociación del NH_3 es:

$$2\ NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación y del número de moles iniciales es:

	NH_3	N_2	H_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	½ $n\alpha$	1,5 $n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	½ $n\alpha$	1,5 $n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + ½\ n\alpha + 1{,}5\ n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Los valores de las presiones parciales son:

$$p_{NH_3} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 10\ \text{atm} \cdot \frac{(1 - 0{,}80)}{(1 + 0{,}80)} = 1{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}80}{2 \cdot (1 + 0{,}80)} = 2{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10\ \text{atm} \cdot \frac{3 \cdot 0{,}80}{2 \cdot (1 + 0{,}80)} = 6{,}7\ \text{atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\ (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{2{,}2 \cdot (6{,}7)^3}{(1{,}1)^2} = 5{,}5 \cdot 10^2$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales a la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(p\,\frac{n\alpha}{2n\,(1+\alpha)}\right)\left(p\,\frac{3n\alpha}{2n\,(1+\alpha)}\right)^3}{\left(p\,\frac{n\,(1-\alpha)}{n\,(1+\alpha)}\right)^2} = \frac{27\,p^2\alpha^4}{16\,(1-\alpha^4)}$$

La presión necesaria para que $\alpha = 50$ %, manteniendo V y T constantes, es:

$$5{,}5 \cdot 10^2 = \frac{27\,(0{,}50)^4}{16\,(1-0{,}50^4)} \cdot p^2 \qquad \rightarrow \qquad p = 70 \text{ atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, y que V y n deben permanecer constantes, se cumple la ley de Gay-Lussac (1802):

$$c = \frac{n}{V} \qquad \rightarrow \qquad \frac{p_1}{RT_1} = \frac{p_2}{RT_2} \qquad \rightarrow \qquad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

El valor de la temperatura es:

$$\frac{10 \text{ atm}}{(400 + 273{,}15) \text{ K}} = \frac{70 \text{ atm}}{T_2} \qquad \rightarrow \qquad T_2 = 4.712 \text{ K}$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 2004. En Canarias 2012 solo se pregunta el apartado a).

7.90. La formación del tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4, se explica mediante las reacciones siguientes:

$2\,NO(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\,NO_2(g)$

$2\,NO_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$

a) ¿Qué relación existe entre las constantes de los dos equilibrios con la constante de equilibrio de la reacción global?

b) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio global si se aumenta la concentración de oxígeno?

(Canarias 2008) (Canarias 2009)

a) Sumando las ecuaciones dadas se obtiene la ecuación correspondiente a la reacción global:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$$

La constante de equilibrio, K_c, de la reacción global es:

$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[O_2]\,[NO]^2}$$

La constante de equilibrio, K_1, de la primera reacción es:

$$K_1 = \frac{[NO_2]^2}{[O_2]\,[NO]^2}$$

La constante de equilibrio, K_2, de la segunda reacción es:

$$K_2 = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

Como $[NO_2]^2$ no aparece en la reacción global, despejando este valor en K_1 y K_2 e igualando se obtiene:

$$\left.\begin{aligned} [NO_2]^2 &= K_1\,[O_2]\,[NO]^2 \\ [NO_2]^2 &= \frac{[N_2O_4]}{K_2} \end{aligned}\right\} \qquad \rightarrow \qquad K_c = \frac{[N_2O_4]}{[O_2]\,[NO]^2} = K_1 \cdot K_2$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la concentración de O_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya esta, es decir, hacia la formación de N_2O_4.

7.91. Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,50 mol de hidrógeno y 2,50 mol de yodo, se calienta a 400 °C en un recipiente de 10,0 L. Cuando se alcanza el equilibrio se obtienen 4,50 mol de HI. Calcule:
a) El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p.
b) La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400 °C.

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

a) El equilibrio a estudiar es:

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\ HI(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio

	H_2	I_2	HI
$n_{inicial}$	3,50	2,50	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$3{,}50 - x$	$2{,}50 - x$	$2x$

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$2x = 4{,}50\ \text{mol} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}25\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = \frac{(3{,}50 - 2{,}25)\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}125\ \text{M}$$

$$[I_2] = \frac{(2{,}50 - 2{,}25)\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}0250\ \text{M}$$

$$[HI] = \frac{4{,}50\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}450\ \text{M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0{,}450)^2}{0{,}125 \cdot 0{,}0250} = 64{,}8$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - (1 + 1) = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 64{,}8$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se debería desplazar en el sentido en el que se contrarreste la modificación realizada, pero como los reactivos y productos ocupan el mismo volumen el equilibrio no se altera aunque las concentraciones se hagan el doble.

7.92. El azufre funde a 119 °C y hierve a 445 °C. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la formación de sulfuro de hidrógeno, H_2S, a partir de azufre e hidrógeno gaseoso a las siguientes temperaturas:
a) 30 °C
b) 160 °C
c) 520 °C

(Canarias 2008)

Los equilibrios correspondientes a la formación del H_2S a diferentes temperaturas son:

a) A la temperatura de 30 °C:

$$S(s) + H_2(g) \leftrightarrows H_2S(g)$$

La constante de equilibrio, $K_{p(30\,°C)}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(30\,°C)} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$$

b) A la temperatura de 160 °C el azufre se ha vuelto líquido:

$$S(l) + H_2(g) \leftrightarrows H_2S(g)$$

La constante de equilibrio, $K_{p(160\,°C)}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(160\,°C)} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$$

c) A la temperatura de 520 °C todas las especies se encuentran en estado gaseoso:

$$S(g) + H_2(g) \leftrightarrows H_2S(g)$$

La constante de equilibrio, $K_{p(520\,°C)}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(520\,°C)} = \frac{(p_{H_2S})}{(p_S)\,(p_{H_2})}$$

7.93. En un reactor se introduce una mezcla de gases, gas gasógeno, cuya composición en volumen es: 25,0 % de CO, 5,00 % de H_2, 3,00 % de CO_2, 10,0 % de H_2O y 57,0 % de N_2. El monóxido de carbono reacciona con agua formándose hidrógeno y dióxido de carbono, siendo la constante de equilibrio 1,6 a 1.000 K. ¿Cuál es la composición de los gases cuando se alcanza el equilibrio a 1.000 K?

(Galicia 2008)

El equilibrio a estudiar es el siguiente:

$$CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosoa coincide con su composición molar.

Teniendo en cuenta que inicialmente se encuentran presentes todas las especies se debe calcular el cociente de reacción, Q_c, para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO_2]_0\,[H_2]_0}{[CO]_0\,[H_2O]_0} = \frac{\left(\frac{0{,}0300}{V}\right)\cdot\left(\frac{0{,}0500}{V}\right)}{\left(\frac{0{,}250}{V}\right)\cdot\left(\frac{0{,}100}{V}\right)} = 0{,}0600$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c. Para ello, el numerador debe aumentar y el denomindor debe disminuir, por tanto, el equilibrio se debe desplazar hacia la formación de CO_2 y H_2.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H_2O	CO_2	H_2
$n_{inicial}$	0,250	0,100	0,0300	0,0500
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}250 - x$	$0{,}100 - x$	$0{,}0300 + x$	$0{,}0500 + x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el número de moles transformados:

$$1{,}60 = \frac{(0{,}0300 + x)\cdot(0{,}0500 + x)}{(0{,}250 - x)\cdot(0{,}100 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 6{,}40\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{CO} = (0{,}250 - 6{,}40\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}186\ \text{mol CO} \rightarrow 18{,}6\ \%\ CO$$

$$n_{H_2O} = (0{,}10 - 6{,}40\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}0360\ \text{mol } H_2O \rightarrow 3{,}60\ \%\ H_2O$$

$$n_{CO_2} = (0{,}030 + 6{,}40\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}0940\ \text{mol } CO_2 \rightarrow 9{,}40\ \%\ CO_2$$

$$n_{H_2} = (0{,}050 + 6{,}40\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}114\ \text{mol } H_2 \rightarrow 11{,}4\ \%\ H_2$$

El 57,0 % restante es N_2, que se comporta como inerte.

7.94. Las concentraciones de equilibrio correspondientes a la reacción entre el tricloruro de fósforo y el cloro para dar pentacloruro de fósforo, todos ellos en fase gaseosa, se expresan en mol L^{-1} y son respectivamente, 0,20; 0,10 y 0,40. El proceso se realiza en un matraz de 1,0 L y, una vez alcanzado el equilibrio se añaden 0,10 mol de cloro gaseoso. Calcule cuál será la nueva concentración de pentacloruro de fósforo expresada en g L^{-1}.

(Castilla y León 2008)

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3]\,[Cl_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}40}{0{,}20\cdot0{,}10} = 20$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si al equilibrio anterior se le añade 0,10 mol de Cl_2, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 para así conseguir consumir el Cl_2 añadido. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_3	Cl_2	PCl_5
n_{inicial}	0,20	(0,10 + 0,10)	0,40
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}20 - x$	$0{,}20 - x$	$0{,}40 + x$

El número de moles transformados es:

$$20 = \frac{(0{,}40 + x)}{(0{,}20 - x) \cdot (0{,}20 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}050 \text{ mol}$$

La concentración de PCl_5 al alcanzarse el nuevo equilibrio es:

$$\frac{(0{,}40 + 0{,}05) \text{ mol } PCl_5}{1{,}0 \text{ L}} \cdot \frac{208{,}5 \text{ g } PCl_5}{1 \text{ mol } PCl_5} = 94 \text{ g L}^{-1}$$

7.95. El método Solvay se utiliza para fabricar carbonato de sodio a nivel industrial. Consta de una serie de etapas, obteniéndose el producto por calcinación del hidrogenocarbonato de sodio, de acuerdo con el equilibrio siguiente:

$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

En un recipiente de 2,00 L de capacidad se introducen 5,00 g de hidrogenocarbonato de sodio que se calientan a 400 °C. Si la presión en el equilibrio es 972 mmHg, calcule:

a) Las constantes K_p y K_c para el equilibrio indicado.

b) Los gramos de $NaHCO_3$, Na_2CO_3, CO_2 y H_2O presentes en el equilibrio.

c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente vacío de 1,00 L, calentado a 400 °C, se introducen:

c1) 2,00 g de $NaHCO_3(s)$, 3,00 g de $Na_2CO_3(s)$, 1,00 g de $CO_2(g)$ y 1,00 g de $H_2O(g)$.

c2) 0,500 g de $NaHCO_3(s)$ y 1,00 g de $Na_2CO_3(s)$.

(Valencia 2008)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{CO_2})\,(p_{H_2O})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales y; de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{total}} &= p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} &= p_{H_2O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{972 \text{ mmHg}}{2} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0{,}639 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0{,}639)^2 = 0408$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= (1 + 1) - 0 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}408 \cdot [0{,}082 \cdot (400 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}34 \cdot 10^{-4}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular la cantidad de gas, así como las cantidades de sólido formado y transformado:

$$x = \frac{0{,}639 \text{ atm} \cdot 2{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15) \text{ K}} = 2{,}32 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2$$

Las masas de los gases son:

$$2{,}32 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1{,}02 \text{ g } CO_2$$

$$2{,}32 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2O \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 0{,}417 \text{ g } H_2O$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3:

$$2{,}32 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{106{,}0 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 2{,}46 \text{ g } Na_2CO_3$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$:

$$2{,}32 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } NaHCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{84{,}0 \text{ g } NaHCO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} = 3{,}90 \text{ g } NaHCO_3$$

$$5{,}00 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (inicial)} - 3{,}90 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (transformado)} = 1{,}10 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (equilibrio)}$$

c1) Las presiones correspondiente a los moles iniciales de CO_2 y H_2O son, respectivamente:

$$p_{CO_2} = \frac{(1{,}00 \text{ g } CO_2) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}0 \text{ g } CO_2} = 1{,}25 \text{ atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{(1{,}00 \text{ g } H_2O) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } H_2O} = 3{,}07 \text{ atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_p, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{H_2O})_0 \, (p_{CO_2})_0 = 3{,}07 \cdot 1{,}25 = 3{,}84$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de $NaHCO_3$.

Llamando p las cantidades de CO_2 y de H_2O que se transforman, en términos de presión, la tabla correspondiente al equilibrio es:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
$n_{inicial}$	n	n'	1,25	3,07
$n_{transformado}$	—	x	p	p
$n_{formado}$	$2x$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$n + 2x$	$n' - x$	$1{,}25 - p$	$3{,}07 - p$

El valor de la cantidad que se transforma es:

$$0{,}408 = (1{,}25 - p) \cdot (3{,}07 - p) \quad \longrightarrow \quad p = 1{,}05 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = (1{,}25 - 1{,}05) \text{ atm} = 0{,}200 \text{ atm}$$

$$p_{H_2O} = (3{,}07 - 1{,}05) \text{ atm} = 2{,}02 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las masas de ambos gases en el equilibrio son:

$$m_{CO_2} = \frac{0{,}200\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 0{,}159\ \text{g CO}_2$$

$$m_{H_2O} = \frac{2{,}02\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 0{,}659\ \text{g H}_2\text{O}$$

El número de moles de sólido se obtiene a partir de la presión del gas transformado:

$$x = \frac{1{,}05\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}90 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3:

$$1{,}90 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3} = 2{,}01\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$$

$$3{,}00\ \text{g Na}_2\text{CO}_3\ (\text{inicial}) - 2{,}01\ \text{g Na}_2\text{CO}_3\ (\text{transformado}) = 0{,}990\ \text{g Na}_2\text{CO}_3\ (\text{equilibrio})$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$:

$$1{,}90 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NaHCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g NaHCO}_3}{1\ \text{mol NaHCO}_3} = 3{,}19\ \text{g NaHCO}_3\ (\text{formado})$$

$$2{,}00\ \text{g NaHCO}_3\ (\text{inicial}) + 3{,}19\ \text{g NaHCO}_3\ (\text{formado}) = 5{,}19\ \text{g NaHCO}_3\ (\text{equilibrio})$$

c2) Al existir inicialmente solo las especies sólidas, para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la formación de las especies gasesosas.

Como la temperatura es la misma que en el apartado anterior, los valores de la constante y de las presiones en el equilibrio también lo son. Considerando comportamiento ideal, la cantidad de sólido descompuesto se obtiene a partir de la presión del gas formado:

$$x = \frac{0{,}639\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}16 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$:

$$1{,}16 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NaHCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g NaHCO}_3}{1\ \text{mol NaHCO}_3} = 1{,}95\ \text{g NaHCO}_3\ (\text{transformado})$$

Como se observa, la masa de $NaHCO_3$ que se descompone (1,95 g) es mayor que la masa de $NaHCO_3$ inicial (0,500 g) lo cual quiere decir que, en un recipiente de 1,00 L a 400 °C, todo el $NaHCO_3$ se descompone y no se alcanza el equilibrio.

7.96. A 25 °C el equilibrio:

$$2\ \text{ICl(s)} \leftrightarrows \text{I}_2\text{(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$$

posee un valor de la constante $K_p = 0{,}24$.
Si se colocan 2,00 mol de cloro y un exceso de yodo en un recipiente de 1,00 L, calcule:
a) La presión de cloro y su concentración en el equilibrio.
b) El valor de la constante de equilibrio K_c.
c) La cantidad de ICl formado.

(Córdoba 2008)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{Cl_2}$$

Considerando comportamiento ideal, la concentración de Cl_2 en el equilibrio es:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{p_{Cl_2}}{RT} = \frac{0{,}24\ \text{atm}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 9{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

b) La expresión y valor de la constante K_c es:

$$K_c = [Cl_2] = 9{,}8 \cdot 10^{-3}$$

c) La masa de ICl que se forma es:

$$1{,}00\ L \cdot \frac{9{,}8 \cdot 10^{-3}\ mol\ Cl_2}{1{,}00\ L} \cdot \frac{2\ mol\ ICl}{1\ mol\ Cl_2} \cdot \frac{162{,}5\ g\ ICl}{1\ mol\ ICl} = 3{,}2\ g\ ICl$$

7.97. La reacción:

$CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrows H_2(g) + CO_2(g)$ tiene una constante K_c de 8,25 a 900 °C.
En un recipiente de 25,0 L se mezclan 10,0 mol de CO y 5,00 mol de H_2O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:
a) Las concentraciones de todas las especies.
b) La presión total de la mezcla.

(Canarias 2009)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H_2O	CO_2	H_2
$n_{inicial}$	10,0	5,00	—	—
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$10{,}0 - x$	$5{,}00 - x$	x	x
n_{total}	$(10{,}0 - x) + (5{,}00 - x) + x + x = 15{,}0$			

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}$$

El número de moles transformados es:

$$8{,}25 = \frac{x^2}{(10{,}0 - x) \cdot (5{,}00 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}54\ mol$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = [CO_2] = \frac{4{,}54\ mol}{25{,}0\ L} = 0{,}182\ M$$

$$[CO] = \frac{(10{,}0 - 4{,}54)mol}{25{,}0\ L} = 0{,}218\ M \qquad [H_2O] = \frac{(5{,}00 - 4{,}54)\ mol}{25{,}0\ L} = 0{,}0184\ M$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p_t = \frac{(15{,}0\ mol) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ K}{25{,}0\ L} = 57{,}7\ atm$$

7.98. Dado el proceso en fase gaseosa $A + B \leftrightarrows C$:
a) Establece la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p.
b) Si el proceso es endotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de temperatura?
c) Si el proceso es exotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de presión?

(Canarias 2009)

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción es:

$$K_c = \frac{[C]}{[A]\,[B]}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 2 = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)^{-1}$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de la especie C.

Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de la especie C.

c) Las variaciones de presión (o volumen) son independientes de que el proceso sea exotérmico o endotérmico.

7.99. La constante de equilibrio de la reacción:

$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \leftrightarrows 2\ H_2O(l) + 3\ S(s)$, es $K_p = 3{,}94\cdot10^{17}$ a 25 °C.

Calcule el número de moles de cada gas en el equilibrio cuando se trata 1,00 mol de agua con exceso de azufre en un recipiente cerrado de 10,0 L a 25 °C.

(Canarias 2009)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1}{(p_{H_2S})^2\ (p_{SO_2})}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción reacciona doble número de moles de H_2S que de SO_2 por lo que en el equilibrio la presión parcial del H_2S será el doble que la del SO_2:

$$p_{H_2S} = 2\ p_{SO_2} = 2\ p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$3{,}94\cdot10^{17} = \frac{1}{(2p)^2\cdot p} \qquad \rightarrow \qquad p = 8{,}59\cdot10^{-7}\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas en el equilibrio es:

$$n_{H_2S} = \frac{2pV}{RT} = \frac{2\cdot(8{,}59\cdot10^{-7}\ \text{atm})\cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}} = 7{,}02\cdot10^{-7}\ \text{mol}\ H_2S$$

$$n_{SO_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{8{,}59\cdot10^{-7}\ \text{atm}\cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25+273{,}15)\ \text{K}} = 3{,}51\cdot10^{-7}\ \text{mol}\ SO_2$$

7.100. En un recipiente de 1,0 L se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se calienta a 240 °C. Antes de producirse la descomposición la presión es de 0,88 atm. Una vez alcanzado el equilibrio:

$2\ NOCl(g) \leftrightarrows 2\ NO(g) + Cl_2(g)$

la presión total es de 1,0 atm. Calcule:

a) Composición de la mezcla en equilibrio.

b) Grado de disociación.

c) Presión parcial de cada uno de los gases en la mezcla.

d) K_p y K_c a dicha temperatura.

(Murcia 2009) (Asturias 2011)

a-b) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial permite calcular el número de moles de NOCl que se introducen en el recipiente:

$$n = \frac{0{,}88\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol NOCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	½ $n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	½ $n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + ½\, n\alpha = n(1 + ½\alpha)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el grado de disociación del NOCl:

$$2{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot (1 + ½\alpha)\ \text{mol} = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}27 \rightarrow 27\ \%$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{NOCl}} = (2{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (1 - 0{,}27) = 1{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n_{\text{NO}} = (2{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}) \cdot 0{,}273 = 5{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 0{,}5 \cdot (2{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}) \cdot 0{,}273 = 2{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NOCl}} = \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}63\ \text{atm}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{(5{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}24\ \text{atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{(2{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}12\ \text{atm}$$

d) La expresión de la la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]\,[\text{Cl}_2]^{½}}{[\text{NOCl}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}\right)^{½}}{\left(\frac{n_{\text{NOCl}}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{NO}})\,(n_{\text{Cl}_2})^{½}}{(n_{\text{NOCl}})\,(V)^{½}}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(5{,}7 \cdot 10^{-3}) \cdot (2{,}8 \cdot 10^{-3})^{½}}{(1{,}5 \cdot 10^{-2})} = 2{,}1 \cdot 10^{-2}$$

d) La expresión de la la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})\,(p_{\text{Cl}_2})^{½}}{(p_{\text{NOCl}})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}24 \cdot (0{,}12)^{½}}{0{,}63} = 0{,}13$$

7.101. La descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso, se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que esta "suba" al hornear el pan.

a) Ajuste la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.

b) Calcule el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos (suponga que los valores de $\Delta_f H°$ y $S°$ no varían con la temperatura):

Compuesto	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
Hidrogenocarbonato de sodio (s)	–947,7	102,1
Carbonato de sodio (s)	–1.131,0	136,0
Dióxido de carbono (g)	–393,5	213,6
Agua (g)	–241,8	188,7

c) Determine los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_p, a 25,0 °C.

d) Si se calientan a 25,0 °C 100 g de hidrogenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2,00 L de capacidad:

d-1) ¿Qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en el recipiente cuando se alcance el equilibrio?

d-2) ¿Qué masa de hidrogenocarbonato de sodio se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

Suponga en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.

(Asturias 2009) (Castilla y León 2010) (Granada 2011)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del $NaHCO_3$ es:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

b) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(Na_2CO_3)] - 2\ \Delta_f H°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{-1.131{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{-947{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NaHCO_3}\right) = 129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S° = [S°(H_2O) + S°(CO_2) + S°(Na_2CO_3)] - 2\ S°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{kJ}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{136{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{102{,}1\ \text{J}}{\text{K mol}\ NaHCO_3}\right) = 334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 25,0 °C ya que el valor de $\Delta G° > 0$. En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

el valor de ΔG depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de T. Si la temperatura es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S|$ y entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

Considerando que ΔH y ΔS permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 386{,}4\ \text{K} \rightarrow 113{,}3\ °\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea para $T > 113{,}3$ °C.

c) La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

El valor de la constante K_p a 25 °C es:

$$K_{p\ (25\ °C)} = \exp\left(-\frac{29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 6{,}78 \cdot 10^{-6}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c a 25 °C es:

$$K_c = (6{,}78 \cdot 10^{-6}) \cdot [0{,}082 \cdot (25 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}14 \cdot 10^{-8}$$

d-1) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
$n_{inicial}$	n	—	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—	—
$n_{formado}$	—	x	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - 2x$	x	x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{CO_2})\ (p_{H_2O})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales, por lo tanto, sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O} = p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$K_p = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{6{,}78 \cdot 10^{-6}} = 2{,}60 \cdot 10^{-3}\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{CO_2} + p_{H_2O} = 2p$$

El valor de la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = 2 \cdot (2{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{atm}) = 5{,}20 \cdot 10^{-3}\ \text{atm}$$

d-2) A partir de la presión parcial del gas se obtiene el número de moles:

$$n_{CO_2} = \frac{2{,}60 \cdot 10^{-3}\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}13 \cdot 10^{-4}\ \text{mol } CO_2$$

La masa de $NaHCO_3$ que se descompone es:

$$2{,}13 \cdot 10^{-4}\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol } NaHCO_3}{1\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g } NaHCO_3}{1\ \text{mol } NaHCO_3} = 0{,}0358\ \text{g } NaHCO_3$$

La masa de $NaHCO_3$ que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100\ \text{g } NaHCO_3\ (\text{inicial}) - 0{,}0358\ \text{g } NaHCO_3\ (\text{transformado}) = 99{,}96\ \text{g } NaHCO_3\ (\text{equilibrio})$$

La masa de Na_2CO_3 que se forma es:

$$2{,}13 \cdot 10^{-4}\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } Na_2CO_3}{1\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g } Na_2CO_3}{1\ \text{mol } Na_2CO_3} = 0{,}0226\ \text{g } Na_2CO_3$$

La masa total de sólidos ($NaHCO_3$ y Na_2CO_3) en el equilibrio es:

$$99{,}96\ \text{g } NaHCO_3 + 0{,}0226\ \text{g } Na_2CO_3 = 99{,}99\ \text{g sólidos}$$

(Este problema es el mismo que el propuesto en Navacerrada 1996 pero todo a 25 °C, en el problema propuesto en Castilla y León 2010 solo se preguntan los tres primeros apartados, y el cálculo de la constante es similar al propuesto en Valencia 2007. En Granada 2011 se realizan los cálculos a 125 °C).

7.102. En la actualidad se está estudiando la utilización del SO_3 para almacenar energía solar. El SO_3, es situado en una cámara cerrada, y se disocia a alta temperatura cuando incide sobre él la energía solar produciendo SO_2(g). A cierta temperatura el trióxido se encuentra disociado en un 52 % y la presión total que se alcanza dentro de la cámara es de 2,8 atm. Calcule:
a) La presión parcial de cada gas.
b) La constante K_p.

(Cádiz 2009)

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del SO_3 es:

$$SO_3(g) \leftrightarrows SO_2(g) + \tfrac{1}{2}\, O_2(g)$$

La tabla de moles del equilibrio en función de la cantidad inicial de SO_3 y del grado de disociación es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\tfrac{1}{2}n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\tfrac{1}{2}n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \tfrac{1}{2}n\alpha = n(1 + \tfrac{1}{2}\alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\, y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{SO_3} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+½\alpha)} = 2{,}8\text{ atm}\cdot\frac{(1-0{,}52)}{1+(0{,}5\cdot 0{,}52)} = 1{,}1\text{ atm}$$

$$p_{SO_2} = p\frac{n\alpha}{n(1+½\alpha)} = 2{,}8\text{ atm}\cdot\frac{0{,}52}{1+(0{,}5\cdot 0{,}52)} = 1{,}2\text{ atm}$$

$$p_{O_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+½\alpha)} = 2{,}8\text{ atm}\cdot\frac{0{,}52}{2\cdot[1+(0{,}5\cdot 0{,}52)]} = 0{,}58\text{ atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_2})\,(p_{O_2})^{½}}{(p_{SO_3})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1{,}2\cdot(0{,}58)^{½}}{1{,}1} = 0{,}83$$

7.103. En un recipiente se tiene N_2O_4 a 15 °C y 1,0 atm. En estas condiciones el N_2O_4 contiene un 52 % en volumen de moléculas de NO_2. Calcule:
a) El grado de disociación de N_2O_4.
b) La constante de equilibrio K_p.
c) ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, si la presión es de 3,0 atm?

(Castilla y León 2009)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosoa coincide con su composición molar, así que si la mezcla en equilibrio contiene 52 % en volumen (moles) de NO_2, el resto, 48 % en moles es N_2O_4, por tanto, el grado de disociación es del 48 %.

b) El equilibrio correspondiente a la disociación del N_2O_4 es:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\,NO_2(g)$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
$n_{inicial}$	n	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—
$n_{formado}$	—	$2n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1+\alpha)$	

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior puede escribirse como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{NO_2})^2}{p\,y_{N_2O_4}} = \frac{\left(p\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)^2}{p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = \frac{4\,p\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 4\cdot\frac{1{,}0\cdot(0{,}48)^2}{1-(0{,}48)^2} = 1{,}2$$

c) El valor del grado de disociación, a la misma temperatura, para una presión de 3,0 atm es:

$$1{,}2 = 4 \cdot \frac{3{,}0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}30 \rightarrow 30\ \%$$

Este valor es coherente con lo que predice el principio de Le Châtelier para un aumento de la presión, que el sistema debe desplazarse hacia donde haya menos moles de gas para que esta disminuya.

7.104. El equilibrio:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

se establece calentando 10,43 g de PCl_5 a 150 °C un recipiente de 1,00 L de capacidad:
a) Calcule el valor de K_c y el porcentaje de disociación del PCl_5, sabiendo que la presión en el equilibrio es de 1,91 atm.
b) Si la mezcla anterior se comprime hasta un volumen de 0,500 L, calcule las concentraciones en el equilibrio.
c) ¿Cuál es la presión en el nuevo equilibrio?

(Córdoba 2009)

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 10{,}43\ \text{g PCl}_5 \cdot \frac{1\ \text{mol PCl}_5}{208{,}5\ \text{g PCl}_5} = 0{,}0500\ \text{mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$(1 + \alpha) = \frac{1{,}91\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{0{,}0500\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}} \rightarrow \alpha = 0{,}101 \rightarrow 10{,}1\ \%$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right)\left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V\,(1-\alpha)}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}0500 \cdot (0{,}101)^2}{1 - 0{,}101} = 5{,}67 \cdot 10^{-4}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{Cl_2} = n_{PCl_3} = 0{,}0500\ \text{mol} \cdot 0{,}101 = 0{,}00505\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = 0{,}0500\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}101) = 0{,}0450\ \text{mol}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si al equilibrio anterior se le reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace el doble, y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en

el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de PCl_5.

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	0,0450	0,00505	0,00505
$n_{transformado}$	—	x	x
$n_{formado}$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}0450 + x$	$0{,}00505 - x$	$0{,}00505 - x$

El número de moles transformados es:

$$5{,}67\cdot10^{-4} = \frac{(0{,}00505 - x)\cdot(0{,}00505 - x)}{0{,}500\cdot(0{,}0450 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}35\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[Cl_2] = [PCl_3] = \frac{(0{,}00505 - 1{,}35\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{0{,}500\ \text{L}} = 7{,}40\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

$$[PCl_5] = \frac{(0{,}04495 + 1{,}35\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{0{,}500\ \text{L}} = 9{,}27\cdot10^{-2}\ \text{M}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = (7{,}40\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(150 + 273{,}15)\ \text{K} = 0{,}257\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (9{,}27\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(150 + 273{,}15)\ \text{K} = 3{,}22\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{Cl_2} + p_{PCl_3} + p_{PCl_5} = (0{,}257 + 0{,}257 + 3{,}22)\ \text{atm} = 3{,}73\ \text{atm}$$

7.105. Dado el equilibrio correspondiente a la síntesis del amoníaco:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H = -92\ \text{kJ}$$

Justifique si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:

a) Cuando aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

b) La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

c) Al aumentar la temperatura la constante de equilibrio permanece invariable y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

d) Para obtener mayor cantidad de $NH_3(g)$ en el equilibrio, las condiciones más favorables son: bajas temperaturas y presiones elevadas.

(Valencia 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) **Verdadero.** Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la formación la derecha.

b) **Verdadero**. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio en función de las concentraciones es la relación entre las concentraciones de los productos y las concentraciones de los reactivos, cada una de ellas elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

c) **Falso.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la izquierda. Sin embargo, como las concentraciones de los productos disminuyen y las de los reactivos aumentan, la constante de equilibrio alcanza otro valor.

d) **Verdadero.** Tal como se ha visto en los apartado a) y c), respectivamente, la formación de NH_3 se ve favorecida por el aumento de presión y el descenso de temperatura.

7.106. Una mezcla de volúmenes iguales de SO_2 y O_2, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, se coloca en un reactor de 4,00 L. Cuando a 727 °C se establece el equilibrio:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ SO_3(g)$$

las concentraciones de SO_2 y SO_3 son iguales y la presión del sistema de 114,8 atm.

I. Calcule:

a) Número de moles iniciales de cada especie.

b) Número de moles de cada especie en el equilibrio.

c) El valor de las constantes K_c y K_p a 727 °C.

II. En un recipiente de 1,00 L se introduce 1,00 mol de SO_3. Calcule la composición del sistema cuando se alcanza el equilibrio a 727 °C. Plantee una ecuación pero no es necesario que la resuelva.

III. Se dispone de una mezcla de SO_2, O_2 y SO_3 en equilibrio. Indique el sentido en el que se desplaza el equilibrio cuando:

a) Se elimina O_2 del reactor.

b) Se aumenta la presión.

c) Se introduce SO_3 en el reactor.

(Valencia 2009)

I. Llamando n al número de moles de iniciales de SO_2 y O_2, la tabla de moles del equilibrio es:

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{inicial}$	n	n	—
$n_{transformado}$	$2x$	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$n - 2x$	$n - x$	$2x$
n_{total}	$(n - 2x) + (n - x) + 2x = (2n + x)$		

Como en el equilibrio $[SO_2] = [SO_3]$:

$$\frac{(n - 2x)\ \text{mol}}{4{,}00\ \text{L}} = \frac{2x\ \text{mol}}{4{,}00\ \text{L}} \quad \rightarrow \quad n = 4x$$

Considerando comportamiento ideal:

$$(2n + x)\ \text{mol} = \frac{114{,}8\ \text{atm} \cdot 4{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (727 + 273{,}15)\ \text{K}}$$

Los valores de x y n que se obtienen son:

$$n = 2{,}50\ \text{mol} \qquad x = 0{,}625\ \text{mol}$$

a) Si se han introducido volúmenes iguales de cada especie gaseosa el número de moles de cada una de ellas será el mismo, 2,50 mol.

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{SO_2} = (2{,}50 - 2 \cdot 0{,}625)\ \text{mol} = 1{,}25\ \text{mol}\ SO_2$$

$$n_{O_2} = (2{,}50 - 0{,}625)\ \text{mol} = 1{,}88\ \text{mol}\ O_2$$

$$n_{SO_3} = (2 \cdot 0{,}625)\ \text{mol} = 1{,}25\ \text{mol}\ SO_3$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]}$$

Como en el equilibrio se cumple que $[SO_2] = [SO_3]$ la expresión de K_c queda como:

$$K_c = \frac{1}{[O_2]} = \frac{V}{n_{O_2}}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{4{,}00}{1{,}88} = 2{,}13$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 +2) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 2{,}13 \cdot [0{,}082 \cdot (727 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}60 \cdot 10^{-2}$$

II. La tabla de moles para determinar la composición del nuevo equilibrio a la misma temperatura es:

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{inicial}$	—	—	1,00
$n_{transformado}$	—	—	$2x$
$n_{formado}$	$2x$	x	—
$n_{equilibrio}$	$2x$	x	$1{,}00 - 2x$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, de la expresión de la constante K_c se obtiene:

$$2{,}13 = \frac{(1-2x)^2}{x \cdot (2x)^2} \quad \rightarrow \quad 8{,}42x^3 - 4x^2 - 4x + 1 = 0$$

III. El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) Si se elimina O_2(g) del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el O_2(g) extraído, en este caso, hacia la formación O_2(g) y SO_2(g).

b) Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de SO_3(g).

c) Si se introduce SO_3(g) del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el SO_3(g) añadido, en este caso, hacia la formación O_2(g) y SO_2(g).

7.107. Al poner en contacto 4,40 g de dióxido de carbono con carbono sólido en un recipiente cerrado de 10,0 L a 850 °C se establece el siguiente equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

El valor de K_c para este equilibrio a 850 °C es de 0,153. Calcule:
a) El valor de K_p a 850 °C.
b) La presión total en el equilibrio.
c) La presión del monóxido de carbono en el equilibrio.
d) La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.

(Castilla y León 2010)

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0{,}153 \cdot [0{,}082 \cdot (850 + 273{,}15)] = 14{,}1$$

b-c) El número de moles iniciales es:

$$4{,}40\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44\ \text{g CO}_2} = 0{,}100\ \text{mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	n	0,100	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$0{,}100 - x$	$2x$
n_{total}	$(0{,}100 - x) + 2x = (0{,}1 + x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(0{,}1 - x)}{V}} = \frac{4x^2}{V\ (0{,}1 - x)}$$

El número de moles transformados es:

$$0{,}153 = \frac{4x^2}{10{,}0 \cdot (0{,}100 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0823\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total y la parcial del CO son, respectivamente:

$$p_{\text{total}} = \frac{(0{,}100 + 0{,}0823)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (850 + 273{,}15)\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 1{,}68\ \text{atm}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{(2 \cdot 0{,}082\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 1{,}52\ \text{atm}$$

d) La masa de CO_2 en el equilibrio es:

$$4{,}40\ \text{g CO}_2\ \text{(inicial)} - 0{,}0823\ \text{mol CO}_2\ \text{(transformado)} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 0{,}792\ \text{g CO}_2$$

7.108. En un matraz se introducen 0,10 mol de N_2O_4 a 25 °C. Se produce la disociación que da lugar a la formación de NO_2, y cuando se alcanza el equilibrio:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

se observa que la fracción molar del NO_2 es 0,29. Si K_p = 0,142 a 25 °C, calcule:
a) Presión total y presiones parciales de los gases en equilibrio.
b) K_c y el grado de disociación.
c) Si en el recipiente hubiera una mezcla de 0,50 mol de N_2O_4 y 1,5 mol de NO_2, ¿estaría la mezcla en equilibrio? De no ser así ¿en qué sentido evolucionaría el equilibrio?

(Murcia 2010) (Cantabria 2018)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
$n_{inicial}$	0,10	—
$n_{transformado}$	x	—
$n_{formado}$	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}10 - x$	$2x$
n_{total}	$(0{,}10 - x) + 2x = (0{,}10 + x)$	

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{NO_2})^2}{p\ y_{N_2O_4}} = p\,\frac{(y_{NO_2})^2}{1 - y_{NO_2}}$$

El valor de la presión en el equilibrio es:

$$0{,}142 = p \cdot \frac{(0{,}29)^2}{1 - 0{,}29} \quad \rightarrow \quad p = 1{,}2\ \text{atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NO_2} = 1{,}2\ \text{atm} \cdot 0{,}29 = 0{,}35\ \text{atm} \qquad p_{N_2O_4} = 1{,}2\ \text{atm} \cdot (1 - 0{,}29) = 0{,}85\ \text{atm}$$

b) A partir de la fracción molar del NO_2 se puede obtener el número de moles transformados:

$$0{,}29 = \frac{2x}{0{,}100 + x} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}017\ \text{mol}\ NO_2$$

El grado de disociación del N_2O_4 es:

$$\alpha = \frac{0{,}017\ \text{mol (transformado)}}{0{,}100\ \text{mol (inicial)}} \cdot 100 = 17\ \%$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0{,}142 \cdot [0{,}082 \cdot (25 + 273{,}15)]^{-1} = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$$

c) Suponiendo un recipiente con un volumen de 1 L, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c, y se compara con el valor de K_c:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{(1{,}5)^2}{0{,}50} = 4{,}5$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c, para ello, $[NO_2]$ debe disminuir y $[N_2O_4]$ debe aumentar, por este motivo, el equilibrio se desplaza hacia la formación de N_2O_4.

7.109. El NO_2 y el SO_2 reaccionan según la ecuación:

$$NO_2(g) + SO_2(g) \leftrightarrows NO(g) + SO_3(g)$$

Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1,0 L de capacidad es 0,60 mol de SO_3; 0,40 mol de NO; 0,10 mol de NO_2 y 0,80 mol de SO_2.
Calcule el valor de K_p en esas condiciones y la cantidad en moles de NO que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones, para que la cantidad de NO_2 fuera 0,30 mol.

(Córdoba 2010)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NO]\,[SO_3]}{[NO_2]\,[SO_2]} = \frac{\left(\frac{n_{NO}}{V}\right)\left(\frac{n_{SO_3}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{SO_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{NO})\,(n_{SO_3})}{(n_{NO_2})\,(n_{SO_2})}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}60 \cdot 0{,}40}{0{,}10 \cdot 0{,}80} = 3{,}0$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – (1 + 1) = 0

Se obtiene, $K_c = K_p$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = K_p = 3{,}0$$

La tabla de moles del nuevo equilibrio es:

	NO_2	SO_2	NO	SO_3
$n_{inicial}$	0,10	0,80	$(0{,}40 + n)$	0,60
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}10 + x$	$0{,}80 + x$	$(0{,}40 + n) - x$	$0{,}60 - x$

La cantidad de NO_2 en el equilibrio permite conocer el valor de los moles transformados, x:

$$(0{,}10 + x) = 0{,}30 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}20 \text{ mol}$$

La cantidad de NO que ha sido añadida es:

$$3{,}0 = \frac{(0{,}20 + n) \cdot 0{,}40}{0{,}30 \cdot 0{,}10} \quad \rightarrow \quad n = 2{,}1 \text{ mol NO}$$

7.110. Puede obtenerse cloro de acuerdo con la siguiente reacción que tiene lugar en fase gas:

$$4\ HCl + O_2 \leftrightarrows 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

a) Obtenga la expresión de la constante de equilibrio K_p en función de la presión total (p) y de los moles de oxígeno que reaccionan (x), suponiendo que se mezclan 4 mol de HCl con 1 mol de O_2.

b) Si a 390 °C se mezclan 0,0800 mol de HCl y 0,100 mol de O_2, se forman 0,0332 mol de Cl_2 a la presión total de 1,00 atm. Calcule el valor de K_p a esa temperatura y el volumen del recipiente que contiene la mezcla.

(Valencia 2010)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HCl	O_2	Cl_2	H_2O
$n_{inicial}$	4	1	—	—
$n_{transformado}$	$4x$	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$	$2x$
$n_{equilibrio}$	$4 - 4x$	$1 - x$	$2x$	$2x$
n_{total}	$(4 - 4x) + (1 - x) + 2x + 2x = (5 - x)$			

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{H_2O})^2\ (p_{Cl_2})^2}{(p_{HCl})^4\ (p_{O_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{H_2O})^2\ (p\ y_{Cl_2})^2}{(p\ y_{HCl})^4\ (p\ y_{O_2})} = \frac{\left(p\frac{2x}{5-x}\right)^2 \left(p\frac{2x}{5-x}\right)^2}{\left(p\frac{4\ (1-x)}{(5-x)}\right)^4 \left(p\frac{(1-x)}{(5-x)}\right)} = \frac{x^4\ (5-x)}{16\ p\ (1-x)^5}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es ahora:

	HCl	O_2	Cl_2	H_2O
$n_{inicial}$	0,0800	0,100	—	—
$n_{transformado}$	$4x$	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}0800 - 4x$	$0{,}100 - x$	$2x$	$2x$
n_{total}	$(0{,}0800 - 4x) + (0{,}100 - x) + 2x + 2x = (0{,}180 - x)$			

El número de moles transformados se obtiene a partir de los moles de Cl_2 en el equilibrio:

$$0{,}0332\ \text{mol} = 2x \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0166\ \text{mol}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{HCl} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(0{,}0800 - 4 \cdot 0{,}0166)\ \text{mol}}{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol}} = 0{,}0832\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(0{,}100 - 0{,}0166)\ \text{mol}}{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol}} = 0{,}510\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = p_{H_2O} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{2 \cdot 0{,}0166\ \text{mol}}{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol}} = 0{,}203\ \text{atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}203)^2 \cdot (0{,}203)^2}{(0{,}0832)^4 \cdot 0510} = 69{,}5$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (390 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{atm}} = 8{,}88\ \text{L}$$

7.111. Se añade 1,0 mol de gas NOCl a un recipiente de 4,0 L a 25 °C. El NOCl se descompone y forma NO y Cl_2 gaseosos. A 25 °C, $K_c = 2{,}0 \cdot 10^{-10}$ para equilibrio:

$2\ NOCl(g) \leftrightarrows 2\ NO(g) + Cl_2(g)$

a) ¿Cuáles son las concentraciones de las especies en equilibrio?

b) Calcule K_p a la misma temperatura.

(Canarias 2010)

La concentración inicial de NOCl es:

$$[\text{NOCl} = \frac{1{,}0\ \text{mol}}{4{,}0\ \text{L}} = 0{,}25\ \text{M}$$

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl_2
c_{inicial}	0,25	—	—
$c_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
c_{formado}	—	$2x$	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$0{,}25 - 2x$	$2x$	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2\ [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

Sustituyendo se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$2{,}0 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (2x)^2}{(0{,}25 - 2x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{NO}] = 2 \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{M} \qquad [\text{Cl}_2] = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

$$[\text{NOCl}] = [0{,}25 - (2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4})]\ \text{M} \approx 0{,}25\ \text{M}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2{,}0 \cdot 10^{-10}) \cdot [0{,}082 \cdot (25 + 273{,}15)] = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$$

7.112. Para el equilibrio:

$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$ $\qquad K_p = 0{,}17$ a 900 K.

En un recipiente hermético de 100 L se introduce CO_2 a 0,80 atm y 900 K. Si existe carbono en exceso, calcule:

a) Moles de CO en el equilibrio.

b) La presión en el recipiente.

(Murcia 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

a) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,80	—
$n_{transformado}$	p	—
$n_{formado}$	—	$2p$
$n_{equilibrio}$	$0{,}80 - p$	$2p$

El valor de presión correspondiente a la sustancia transformada es:

$$0{,}17 = \frac{(2p)^2}{0{,}80 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}16 \text{ atm}$$

El valor de la presión parcial del CO es:

$$p_{CO} = 2 \cdot (0{,}16 \text{ atm}) = 0{,}32 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial del gas se obtiene el número de moles de CO:

$$n_{CO} = \frac{0{,}32 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}} = 0{,}43 \text{ mol CO}$$

b) La presión parcial del CO_2 es:

$$p_{CO_2} = (0{,}80 - 0{,}16) \text{ atm} = 0{,}64 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{CO} + p_{CO_2} = (0{,}64 + 0{,}32) \text{ atm} = 0{,}96 \text{ atm}$$

7.113. La constante de equilibrio de la reacción:

$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$

es 0,671 a 45 °C. Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con N_2O_4 a 10,0 atm y a dicha temperatura.

(Canarias 2011)

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
$p_{inicial}$	10,0	—
$p_{transformado}$	p	—
$p_{formado}$	—	$2p$
$p_{equilibrio}$	$10{,}0 - p$	$2p$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia trasnformada es:

$$0{,}671 = \frac{(2p)^2}{10{,}0 - p} \quad \rightarrow \quad p = 1{,}21 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p = p_{NO_2} + p_{N_2O_4} = 2 \cdot (1{,}21 \text{ atm}) + (10{,}0 - 1{,}21) \text{ atm} = 11{,}2 \text{ atm}$$

7.114. El amoniaco es una sustancia muy importante en la sociedad actual al ser imprescindible en la obtención de tintes, plásticos, fertilizantes, ácido nítrico, productos de limpieza, explosivos y fibras sintéticas entre otros productos y como gas criogénico. Su síntesis fue realizada por F. Haber en 1908, mientras que K. Bosch desarrolló la planta industrial necesaria para ello en 1913.

El proceso que tiene lugar es un equilibrio en fase gaseosa:

$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) \leftrightarrows NH_3(g)$$

Algunos datos termodinámicos de las especies implicadas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
$H_2(g)$	0	+131
$N_2(g)$	0	+192
$NH_3(g)$	−46	+193

Haber obtuvo el Premio Nobel de Química de 1918 por su descubrimiento y, en el discurso de recepción del premio, dio los siguientes datos referentes al equilibrio citado más arriba.

Tabla 2

T (°C)	K_p	K_c	Fracción molar de NH_3 en el equilibrio			
			1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	0,66	26	0,15	0,68	0,81	0,86
400	0,014	0,76	$4{,}4\cdot10^{-3}$	0,11	0,25	0,36
600	$1{,}5\cdot10^{-3}$	0,11	$4{,}9\cdot10^{-4}$	0,014	0,045	0,083
800	$3{,}6\cdot10^{-4}$	0,032	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$	0,012	0,022
1.000	$1{,}4\cdot10^{-4}$	0,014	$4{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$	$8{,}7\cdot10^{-3}$

El proceso tiene lugar introduciendo nitrógeno e hidrógeno (obtenidos previamente) en proporción estequiométrica en el reactor en unas condiciones de 450 °C y entre 200 y 700 atm de presión, usando un catalizador. En las condiciones indicadas, la conversión en un solo paso (ver tabla 2) es muy baja por lo que los gases que salen del reactor se enfrían condensando y eliminando el amoniaco formado y reintroduciendo el nitrógeno e hidrógeno no combinados de nuevo en el reactor.

Las condiciones de p y T vienen fijadas por criterios no solo termodinámicos sino también cinéticos; el catalizador es hierro preparado especialmente de modo que tenga una gran superficie.

a) A partir de los datos termodinámicos de la tabla 1 y suponiendo, en primera aproximación, que las magnitudes termodinámicas no varían con la temperatura, determine el intervalo de temperaturas en el que el proceso directo de formación del amoniaco será espontáneo.

b) Represente y etiquete el diagrama energético del proceso tanto si ocurriese en fase gaseosa y ausencia del catalizador como en presencia del mismo comentando las diferencias entre ambos casos.

c) Justifique, con detalle, la variación observada de los valores de la fracción molar de amoniaco en el equilibrio (tabla 2), en función de la temperatura y presión.

d) Justifique la influencia que tiene el catalizador y la eliminación del amoniaco formado sobre el rendimiento en la producción de amoniaco.

e) En una experiencia de laboratorio se introdujeron un mol de nitrógeno y tres moles de hidrógeno en un recipiente de 0,580 L a 300 °C y 200 atm. Analizada la muestra en el equilibrio, se encontró que la fracción molar de amoniaco es 0,628. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio en esas condiciones?

(Asturias 2011)

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(NH_3) - \frac{1}{2}\,\Delta_f H°(N_2) - \frac{3}{2}\,\Delta_f H°(H_2) = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S° = S°(NH_3) - \frac{1}{2}\,S°(N_2) - \frac{3}{2}\,S°(H_2) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{193 \text{ J}}{\text{K mol } NH_3}\right) - \left(\frac{1}{2} \text{ mol } N_2 \cdot \frac{192 \text{ J}}{\text{K mol } N_2}\right) - \left(\frac{3}{2} \text{ mol } H_2 \frac{131 \text{ J}}{\text{K mol } H_2}\right) = -99{,}5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Se trata de un proceso que se caracteriza por :

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, disminuye el desorden

a temperaturas bajas se cumple que, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción se vuelve espontánea. Considerando que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, para determinar a partir de qué temperatura ocurre esto es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-46 \text{ kJ mol}^{-1}}{-99{,}5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 462 \text{ K} \rightarrow 189 \text{ °C}$$

La reacción es espontánea para $T < 189$ °C, a temperaturas superiores, $\Delta G > 0$ y la reacción se hace no espontánea.

b) En la figura 1 se muestra el diagrama energético para las reacciones catalizada y no catalizada.

Como se puede observar, la reacción no catalizada posee una energía de activación mayor que la de la reacción catalizada.

La presencia del catalizador produce una disminución de la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Este hecho no afecta a la situación de equilibrio pero hace que este se alcance en menos tiempo.

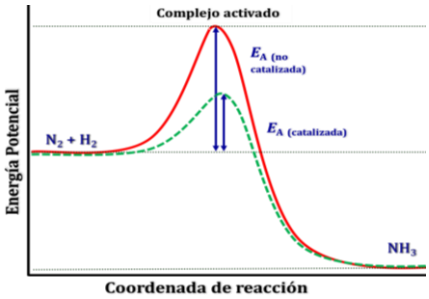


Figura 1

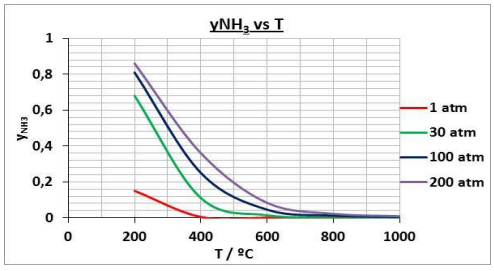


Figura 2

c) En las siguientes gráficas se representa la fracción molar de NH_3 en el equilibrio frente a la temperatura a diferentes presiones y frente a la presión a diferentes temperaturas, respectivamente.

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 2, a presión constante, un aumento de la temperatura produce un descenso de la cantidad de NH_3 producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso exotérmico, que se ve favorecido por las bajas temperaturas.

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 3, a temperatura constante, un aumento de la presión produce un incremento de la cantidad de NH_3 producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso en el que existen más moles de gas en los reactivos que en los productos.

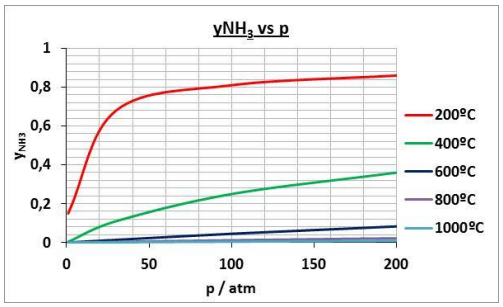


Figura 3

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

▪ La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida sin alterar para nada el equilibrio, por lo que la cantidad de NH_3 formado permanece constante.

▪ Si se elimina $NH_3(g)$ del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $NH_3(g)$ extraído, por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de NH_3, lo que hace aumentar el rendimiento del proceso.

e) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2	H_2	NH_3
n_{inicial}	1	3	—
$n_{\text{transformado}}$	½ x	1,5 x	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	1 – ½ x	3 – 1,5 x	x
n_{total}	$(1 - ½\,x) + (3 - 1{,}5\,x) + x = (4 - x)$		

A partir de la fracción molar de NH_3 en el equilibrio se obtiene el número de moles formados:

$$\frac{x}{(4-x)} = 0{,}628 \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}54 \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{0,5}\,[H_2]^{1,5}}$$

Las concentraciones en el equilibrio proporcionan el valor de la constante K_c:

$$\left.\begin{aligned} [N_2] &= \frac{(1 - 0{,}5 \cdot 1{,}54)\text{ mol}}{0{,}580\text{ L}} = 0{,}400\text{ M} \\ [H_2] &= \frac{(3 - 1{,}5 \cdot 1{,}54)\text{ mol}}{0{,}580\text{ L}} = 1{,}18\text{ M} \\ [NH_3] &= \frac{1{,}54\text{ mol}}{0{,}580\text{ L}} = 2{,}66\text{ M} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad K_c = \frac{2{,}66}{(0{,}400)^{0,5} \cdot (1{,}18)^{1,5}} = 3{,}32$$

Valor que no discrepa con los que se muestran en la tabla 2.

7.115. Se introducen 10,0 g de hidrogenocarbonato de sodio sólido en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 120 °C transformándose en carbonato de sodio sólido, dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua según la reacción:

$$2\,NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \qquad K_p = 1{,}28$$

Calcule la presión total en el equilibrio y el porcentaje de hidrogenocarbonato de sodio descompuesto.

(Córdoba 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
$n_{inicial}$	n	—	—	—
$n_{transformado}$	$2x$	—	—	—
$n_{formado}$	—	x	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - 2x$	x	x	x

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales y; de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{total} &= p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} &= p_{H_2O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2}$$

La expresión de K_p queda como:

$$K_p = \left(\frac{p_{total}}{2}\right)\left(\frac{p_{total}}{2}\right) = \frac{(p_{total})^2}{4}$$

El valor de la presión total de la mezcla es:

$$1{,}28 = \frac{(p_{total})^2}{4} \quad \rightarrow \quad p_{total} = 2{,}26 \text{ atm}$$

La presión parcial del CO_2 es:

$$p_{CO_2} = \frac{2{,}26 \text{ atm}}{2} = 1{,}13 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{1{,}13 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15) \text{ K}} = 3{,}51 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$:

$$3{,}51 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } NaHCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{84{,}0 \text{ g } NaHCO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} = 5{,}90 \text{ g } NaHCO_3$$

El porcentaje de $NaHCO_3$ transformado es:

$$\frac{5{,}90 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (transformado)}}{10{,}0 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 59{,}0 \text{ \%}$$

7.116. Para la reacción:

$$NO_2(g) + SO_2(g) \leftrightarrows NO(g) + SO_3(g)$$

a 350 K, las concentraciones en el equilibrio son $[NO_2] = 0{,}20$ mol L^{-1}, $[SO_2] = 0{,}60$ mol L^{-1}, $[NO] = 4{,}0$ mol L^{-1} y $[SO_3] = 1{,}2$ mol L^{-1}.

Calcule las constantes K_c y K_p.

Determine las nuevas las concentraciones si a la mezcla anterior, contenida en un recipiente de 1,0 L, se añade un mol de SO_2 manteniendo la temperatura a 350 K.

(Cantabria 2011)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NO]\,[SO_3]}{[NO_2]\,[SO_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{4{,}0 \cdot 1{,}2}{0{,}20 \cdot 0{,}60} = 40$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 2 = 0

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 40$$

La concentración de SO_2 que se añade a la mezcla en equilibrio es:

$$[SO_2] = \frac{1{,}0\ \text{mol}}{1{,}0\ \text{L}} = 1{,}0\ \text{M}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade un reactivo, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la derecha. La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	NO_2	SO_2	NO	SO_3
c_{inicial}	0,20	0,6 + 1,0	4,0	1,2
$c_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
c_{formado}	—	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	0,20 – x	1,60 – x	4,0 + x	1,2 + x

La concentración de sustancia que se transforma es:

$$40 = \frac{(4{,}0 + x)\cdot(1{,}2 + x)}{(0{,}20 - x)\cdot(1{,}60 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}11\ \text{M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$[NO_2] = (0{,}20 - 0{,}11)\text{M} = 0{,}090\ \text{M}$ $\qquad$ $[SO_2] = (1{,}6 - 0{,}11)\ \text{M} = 1{,}5\ \text{M}$

$[NO] = (4{,}0 + 0{,}11)\text{M} = 4{,}1\ \text{M}$ $\qquad$ $[SO_3] = (1{,}2 + 0{,}11)\ \text{M} = 1{,}3\ \text{M}$

7.117. En la reacción:

$$2\ CO(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ CO_2(g)$$

¿Cómo afecta al equilibrio un aumento, a presión y temperatura constantes, de la cantidad de CO_2? ¿Y un aumento a temperatura constante de la presión total?

a) En los dos casos se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

b) Un aumento de la cantidad de CO_2 desplaza al equilibrio hacia la derecha, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la izquierda.

c) Un aumento de la cantidad de CO_2 desplaza al equilibrio hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la derecha.

(Valencia 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si se aumenta la cantidad de CO_2 a p y T ctes., de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso, hacia la izquierda.

▪ Si se aumenta la presión total a T cte, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

La respuesta correcta es la **c**.

7.118. Se introduce pentacloruro de fósforo, PCl_5, en un recipiente donde se ha hecho el vacío y, cuando se calienta a 500 K y una atmósfera de presión total, se descompone parcialmente en tricloruro de fósforo y cloro. La mezcla en equilibrio de los tres gases tiene una densidad de 2,83 g L^{-1}. Calcule, en estas condiciones, K_p, K_c y el grado de disociación del pentacloruro de fósforo.
Si a 500 K se introducen en un recipiente de 1,00 L:
a) 0,100 mol de PCl_5, 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2.
b) 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de PCl_3.
c) 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de Cl_2.
d) 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2.
Calcule, en cada caso, la composición de la mezcla en equilibrio.

(Valencia 2011)

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$		

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pM = \rho\,(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del PCl_5 es:

$$\alpha = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot (208{,}5\ \text{g mol}^{-1})}{(2{,}83\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} - 1 = 0{,}797 \quad \rightarrow \quad \alpha = 79{,}7\ \%$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1{,}00 \cdot \frac{(0{,}797)^2}{1-(0{,}797)^2} = 1{,}74$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 1{,}74 \cdot (0{,}082 \cdot 500)^{-1} = 4{,}25 \cdot 10^{-2}$$

a) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de cada componente, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c, y se compara con el valor de K_c. Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 1,00 L:

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0\ [Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{0{,}100 \cdot 0{,}100}{0{,}100} = 0{,}100$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c, para ello, debe disminuir el numerador y debe aumentar el denominador, por ese motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	0,100	0,100	0,100
$n_{transformado}$	—	x	x
$n_{formado}$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$0{,}100 + x$	$0{,}100 - x$	$0{,}100 - x$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados es:

$$4{,}25 \cdot 10^{-2} = \frac{(0{,}100 - x) \cdot (0{,}100 - x)}{(0{,}100 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}66 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 2{,}66 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} = 7{,}34 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_3\ \text{y}\ Cl_2$$

$$n_{PCl_5} = (0{,}100 + 2{,}66 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}127\ \text{mol}\ PCl_5$$

b) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de PCl_3, el equilibrio se desplaza hacia la formación de Cl_2 ya que esta es la única sustancia que falta para que se alcance el equilibrio. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	0,100	0,100	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}100 - x$	$0{,}100 + x$	x

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados es:

$$4{,}25 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0{,}100 + x)}{(0{,}100 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}53 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{Cl_2} = 2{,}53 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ Cl_2 \qquad\qquad n_{PCl_3} = (0{,}100 + 2{,}55 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}125\ \text{mol}\ PCl_3$$

$$n_{PCl_5} = (0{,}100 - 2{,}55 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} = 7{,}47 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_5$$

c) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de Cl_2, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_3 ya que esta es la única sustancia que falta para que se alcance el equilibrio. Este apartado es idéntico al anterior y con el mismo resultado para el número de moles formados, x.

d) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	—	0,100	0,100
$n_{transformado}$	—	x	x
$n_{formado}$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	x	0,100 – x	0,100 – x

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados es:

$$4{,}25\cdot10^{-2} = \frac{(0{,}100 - x)\cdot(0{,}100 - x)}{x} \qquad \rightarrow \qquad x = 5{,}27\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 5{,}27\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 4{,}73\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_3\ \text{y}\ Cl_2$$

$$n_{PCl_5} = 5{,}27\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_5$$

7.119. Para la reacción:

$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$ $\qquad K_c = 2{,}24\cdot10^{-2}$ a 227 °C.

Si en un recipiente de 10,0 L se introducen 4,00 mol de pentacloruro de fósforo y su temperatura se eleva a 227 °C. Calcule:

a) La concentración de las especies que intervienen en la reacción una vez establecido el equilibrio.

b) Los moles de pentacloruro de fósforo que quedan sin reaccionar.

c) La presión parcial de cada gas.

d) Los moles de pentacloruro de fósforo que quedan sin reaccionar si se añade al recipiente 10,0 mol de Cl_2.

(Castilla y León 2012)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	4,00	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	4,00 – x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

El número de moles transformados es:

$$2{,}24\cdot10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{10{,}0}\right)\cdot\left(\frac{x}{10{,}0}\right)}{\left(\frac{4{,}00 - x}{10{,}0}\right)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}841\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0{,}841\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}0841\ \text{M} \qquad [PCl_5] = \frac{(4{,}00 - 0{,}841)\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}316\ \text{M}$$

b) La cantidad de PCl_5 que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$4{,}00\ \text{mol}\ PCl_5\ (\text{inicial}) - 0{,}841\ \text{mol}\ PCl_5\ (\text{disociado}) = 3{,}16\ \text{mol}\ PCl_5\ (\text{equilibrio})$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}0841\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(227 + 273{,}15)\ \text{K} = 3{,}44\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}316\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (227 + 273{,}15)\ \text{K} = 13{,}0\ \text{atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si añade Cl_2 a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el Cl_2 añadido, en este caso, hacia la formación de PCl_5. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	3,16	0,841	(10,0 + 0,841)
$n_{transformado}$	—	x	x
$n_{formado}$	x	—	—
$n_{equilibrio}$	$3{,}16 + x$	$0{,}841 - x$	$10{,}8 - x$

El número de moles transformados es:

$$2{,}24 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{0{,}841 - x}{10{,}0}\right)\left(\frac{10{,}8 - x}{10{,}0}\right)}{\left(\frac{3{,}16 + x}{10{,}0}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}754\ \text{mol}$$

La cantidad de PCl_5 que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$3{,}16\ \text{mol PCl}_5\ \text{(inicial)} + 0{,}754\ \text{mol PCl}_5\ \text{(formado)} = 3{,}91\ \text{mol PCl}_5\ \text{(equilibrio)}$$

7.120. El cloruro de nitrosilo se sintetiza según la reacción:

$$2\ NO(g) + Cl_2(g) \leftrightarrows 2\ NOCl(g) \qquad K_c = 4{,}60 \cdot 10^4 \text{ a } 25{,}0\ °C.$$

En un matraz de 15,0 L se sabe que hay 4,125 mol de NOCl y 0,125 mol de cloro cuando el sistema alcanza el equilibrio a dicha temperatura. Calcule:

a) Moles de NO y su presión parcial en el equilibrio.

b) Composición volumétrica de la mezcla gaseosa en equilibrio.

c) Presión total del sistema.

d) Si una vez alcanzado el equilibrio el volumen se reduce a la mitad, razone qué ocurrirá.

(Murcia 2012)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2\ [Cl_2]}$$

El número de moles de NO en el equilibrio es:

$$4{,}60 \cdot 10^4 = \frac{\left(\frac{4{,}125}{15{,}0}\right)^2}{\left(\frac{x}{15{,}0}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}125}{15{,}0}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}210\ \text{mol NO}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del NO es:

$$p_{NO} = \frac{(0{,}210\ \text{mol NO}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}{15{,}0\ \text{L}} = 0{,}342\ \text{atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. El número de moles de mezcla gaseosa es:

$$n_{total} = (0{,}210\ \text{mol NO}) + (0{,}125\ \text{mol Cl}_2) + (4{,}125\ \text{mol NOCl}) = 4{,}46\ \text{mol}$$

Las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio y la composición volumétrica de la misma, son:

$$y_{NO} = \frac{0{,}210 \text{ mol NO}}{4{,}46 \text{ mol mezcla}} = 0{,}0471 \rightarrow 4{,}71 \text{ \% NO}$$

$$y_{Cl_2} = \frac{0{,}125 \text{ mol NO}}{4{,}46 \text{ mol mezcla}} = 0{,}0280 \rightarrow 2{,}80 \text{ \% } Cl_2$$

$$y_{NOCl} = \frac{4{,}125 \text{ mol NOCl}}{4{,}46 \text{ mol mezcla}} = 0{,}925 \rightarrow 92{,}5 \text{ \% NOCl}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = \frac{(4{,}46 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15) \text{ K}}{15{,}0 \text{ L}} = 7{,}27 \text{ atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se duplica, y de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas presentes, en este caso, hacia la formación de NOCl.

7.121. La constante de equilibrio K_p para la reacción:

$$H_2(g) + CO_2(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2O(g)$$

es 4,40 a 2.000 K. Calcule $\Delta G°$ e indique si la reacción es espontánea.

(Córdoba 2012)

La expresión que relaciona $\Delta G°$ con K_p es:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a 2.000 K es:

$$\Delta G° = -(8{,}314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (2.000 \text{ K}) \cdot \ln (4{,}40) = -24{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, se trata de un proceso espontáneo.

7.122. Se calientan 29,9 g de $SbCl_5$ a 182 °C en un recipiente de 3,00 L de capacidad, midiéndose una presión total de 1,54 atm cuando se alcanza el equilibrio:

$$SbCl_5(g) \leftrightarrows SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcule el valor de K_c y la concentración de las distintas especies en el equilibrio.

(Córdoba 2012)

El número de moles de $SbCl_5$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$29{,}9 \text{ g } SbCl_5 \cdot \frac{1 \text{ mol } SbCl_5}{299{,}5 \text{ g } SbCl_5} = 0{,}100 \text{ mol } SbCl_5$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	$SbCl_5$	$SbCl_3$	Cl_2
$n_{inicial}$	0,100	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}100 - x$	x	x
n_{total}	$(0{,}100 - x) + x + x = (0{,}100 + x)$		

Considerando comportamiento ideal, el número de moles formados es:

$$(0{,}100 + x) = \frac{1{,}54\ \text{atm} \cdot 3{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}38 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{2{,}38 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 7{,}94 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{(0{,}100 - 2{,}38 \cdot 10^{-3})\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 2{,}54 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3]\,[\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(7{,}94 \cdot 10^{-3})^2}{2{,}54 \cdot 10^{-2}} = 2{,}48 \cdot 10^{-2}$$

7.123. En un recipiente de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,0500 g de NH_3(g) y 0,110 g de HCl(g). Al calentar hasta 275 °C la presión varía hasta que se estabiliza a 0,204 atm.
En un segundo experimento se introducen 0,100 g de NH_4Cl(s) en el mismo recipiente, donde también se había hecho el vacío previamente. Al calentar hasta a 275 °C el sólido se descompone en NH_3(g) y HCl(g), la presión en el interior del recipiente va aumentando y alcanza un valor máximo de 0,168 atm.
En un tercer experimento se introducen en el mismo recipiente, donde también se ha hecho el vacío previamente, 0,110 g de NH_4Cl(s). Al calentar a 275 °C el sólido se va descomponiendo en NH_3(g) y HCl(g) y la presión en el interior del recipiente va aumentando hasta un valor máximo de 0,185 atm.
a) Calcule K_p y K_c para el equilibrio:

$$NH_4Cl(s) \leftrightarrows NH_3(g) + HCl(g)$$

b) Explique los resultados de los experimentos segundo y tercero.

(Valencia 2012)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$0{,}0500\ \text{g NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 2{,}94 \cdot 10^{-3}\ \text{mol NH}_3$$

$$0{,}110\ \text{g HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 3{,}01 \cdot 10^{-3}\ \text{mol HCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	—	$2{,}94 \cdot 10^{-3}$	$3{,}01 \cdot 10^{-3}$
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$2{,}94 \cdot 10^{-3} - x$	$3{,}01 \cdot 10^{-3} - x$
n_{total}	$(2{,}94 \cdot 10^{-3} - x) + (3{,}01 \cdot 10^{-3} - x) = (5{,}95 \cdot 10^{-3} - 2x)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular las presiones de las especies gaseosas presentes en el mismo:

$$(5{,}95 \cdot 10^{-3} - 2x)\ \text{mol} = \frac{0{,}204\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 7{,}05 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = \frac{(2{,}94 \cdot 10^{-3} - 7{,}05 \cdot 10^{-4})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 0{,}100\ \text{atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{(3{,}01\cdot10^{-3} - 7{,}05\cdot10^{-4})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 0{,}104\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})\ (p_{\text{HCl}})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0{,}100 \cdot 0{,}104 = 1{,}04\cdot10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (1{,}04\cdot10^{-2}) \cdot [0{,}082 \cdot (275 + 273{,}15)]^{-2} = 5{,}13\cdot10^{-6}$$

b) La presión del equilibrio determina la mínima cantidad de sólido que debe existir en el recipiente para que se alcance el equilibrio en ese recipiente y a esa temperatura, y se calcula a partir de las presiones parciales en el equilibrio.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles de HCl y NH_3 es el mismo, por lo tanto, sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p$$

A partir de K_p se puede obetener el valor de la presión parcial a esa temperatura y en ese recipiente es:

$$p = \sqrt{1{,}04\cdot10^{-2}} = 0{,}102\ \text{atm}$$

El número de moles de gas correspondiente a esa presión es:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0{,}102\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}27\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 y NH_4Cl:

$$2{,}27\cdot10^{-3}\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}} = 0{,}121\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

▪ En el segundo experimento la presión de equilibrio (0,168 atm) y la masa inicial de sólido (0,100 g) en el recipiente son menores que las necesarias (0,204 atm y 0,121 g) para que se alcance el equilibrio en esas condiciones, por lo tanto, todo el sólido de descompone y no se alcanza el equilibrio.

▪ En el tercer experimento, ocurre lo mismo que en el anterior, la presión de equilibrio (0,185 atm) y la masa inicial de sólido (0,110 g) en el recipiente son menores que las necesarias (0,204 atm y 0,120 g) para que se alcance el equilibrio en esas condiciones, por lo tanto, todo el sólido de descompone y tampoco se alcanza el equilibrio.

7.124. El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción:

$$3\ O_2(g) \leftrightarrows 2\ O_3(g)$$

En el equilibrio, la presión parcial del O_3 es 0,440 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule el valor de la constante de equilibrio K_p.

(Canarias 2013)

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{O}_3})^2}{(p_{\text{O}_2})^3}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{O_3} + p_{O_2}$$

La presión parcial del O_2 es:

$$p_{O_2} = (1{,}60 - 0{,}440)\ \text{atm} = 1{,}16\ \text{atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}440)^2}{(1{,}16)^3} = 0{,}124$$

7.125. En un recipiente a presión y temperatura constantes, 1,00 mol de SO_3 se encuentra disociado en un 90,0 %. Calcule:
a) La masa de SO_2 que debería añadirse a 1,00 mol de SO_3 y con las mismas condiciones para que el grado de disociación fuera, α = 0,800.
b) La relación de volúmenes V_2 / V_1 del recipiente.

(Castilla y León 2013)

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del SO_3 es:

$$SO_3(g) \leftrightarrows SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	1,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	½ x
$n_{\text{equilibrio}}$	1,00 – x	x	½ x
n_{total}	$(1{,}00 - x) + x + ½\ x = (1{,}00 + ½\ x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SO_2]\,[O_2]^{½}}{[SO_3]}$$

Si el grado de disociación es del 90,0 % cuando el volumen del reactor es V_1, el número de moles transformados es, $x = 0{,}900$ mol, y la expresión que permite calcular la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}90}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{0{,}5 \cdot 0{,}900}{V_1}\right)^{½}}{\left(\frac{1{,}00 - 0{,}90}{V_1}\right)} = \frac{6{,}00}{(V_1)^{½}}$$

Considerando comportamiento ideal, la expresión que permite calcular la presión, que se mantiene constante, es:

$$p = \frac{(1{,}00 + 0{,}5 \cdot 0{,}900) \cdot RT}{V_1} = \frac{1{,}45 \cdot RT}{V_1}$$

Si se añade n mol de SO_2 la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	1,00	n	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	½ x
$n_{\text{equilibrio}}$	1,00 – x	$n + x$	½ x
n_{total}	$(1{,}00 - x) + (n + x) + ½\ x = (1{,}00 + n + ½x)$		

Si ahora el grado de disociación es α = 0,800 y el volumen del reactor es V_2, el número de moles transformados es, x = 0,800 mol, y la expresión que permite calcular la constante K_c, ahora es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n + 0{,}800}{V_2}\right) \cdot \left(\frac{0{,}5 \cdot 0{,}800}{V_2}\right)^{½}}{\left(\frac{1{,}00 - 0{,}800}{V_2}\right)} = \frac{3{,}16\ (n + 0{,}800)}{(V_2)^{½}}$$

Considerando comportamiento ideal, la nueva expresión que permite calcular la presión, que se mantiene constante, ahora es:

$$p = \frac{(1{,}00 + n + 0{,}5 \cdot 0{,}800)\ RT}{V_2} = \frac{(1{,}40 + n)\ RT}{V_2}$$

Igualando las expresiones obtenidas para las presiones y las constantes de equilibrio:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{1{,}45\ RT}{V_1} = \frac{(1{,}40 + n)\ RT}{V_2} \quad \rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{(1{,}40 + n)}{1{,}45} \\ \frac{6{,}0}{(V_1)^{½}} = \frac{3{,}16\ (n + 0{,}800)}{(V_2)^{½}} \quad \rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = 0{,}277\ (0{,}800 + n)^2 \end{array}\right\} \rightarrow\ 0{,}402\ n^2 - 0{,}357\ n - 1{,}14 = 0$$

Se obtiene que, n = 2,19 mol SO_2, y la masa de esta sustancia a añadir al recipiente es:

$$2{,}19 \text{ mol } SO_2 \cdot \frac{64{,}1 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} = 140 \text{ g } SO_2$$

b) La relación entre los volúmenes del recipiente es:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(1{,}40 + 2{,}1)}{1{,}45} = 2{,}4$$

7.126. En un recipiente de 10,0 L se introducen 208,5 g de pentacloruro de fósforo y se calienta a 360 °C, provocando la descomposición del mismo según la siguiente reacción endotérmica:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

cuya constante de equilibrio, K_c, a 360 °C, es 0,010 mol L^{-1}. Calcule:

a) La composición, el grado de disociación, p_{total} y las presiones parciales en el equilibrio a 360 °C.

b) Las concentraciones en el equilibrio y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio a 360 °C si sobre el equilibrio anterior:

b1) Se agrega un mol de PCl_5 a V cte.

b2) Se reduce el volumen del recipiente a 5,00 L.

c) Se dispone de un reactor de laboratorio continuo y tubular al que se alimenta con un caudal de 1,00 mol min^{-1} de PCl_5(g) y se hace operar a 10,0 atm y 360 °C constantes. Supuesto el equilibrio a la salida del reactor, determine el caudal de gas de salida en mol min^{-1} y su composición expresada en porcentaje en volumen.

(Extremadura 2013)

a) La concentración molar de PCl_5 que se introduce inicialmente en el reactor es:

$$\frac{208{,}5 \text{ g } PCl_5}{10{,}0 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } PCl_5}{208{,}5 \text{ g } PCl_5} = 0{,}100 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$c_{inicial}$	0,100	—	—
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	0,100 – x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

La concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}010 = \frac{x^2}{0{,}100 - x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}027\ \text{M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}027\ \text{M} \qquad\qquad [PCl_5] = (0{,}100 - 0{,}027)\ \text{M} = 0{,}073\ \text{M}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0{,}027\ \text{M (disociado)}}{0{,}100\ \text{M (inicial)}} = 0{,}27 \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 27\ \%$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}027\ \text{M}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (360 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}4\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}073\ \text{M}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (360 + 273{,}15)\ \text{K} = 3{,}8\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{Cl_2} + p_{PCl_3} + p_{PCl_5} = (1{,}4 + 1{,}4 + 3{,}8)\ \text{atm} = 6{,}6\ \text{atm}$$

Según la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\%\ PCl_3\ (V/V) = \%\ Cl_2\ (V/V) = \frac{0{,}027\ \text{M}}{(0{,}027 + 0{,}027 + 0{,}073)\ \text{M}} \cdot 100 = 21{,}3$$

$$\%\ PCl_5\ (V/V) = \frac{0{,}073\ \text{M}}{(0{,}027 + 0{,}027 + 0{,}073)\ \text{M}} \cdot 100 = 57{,}5$$

b1) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade PCl_5 al sistema en equilibrio, a V y T ctes, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de PCl_3 y Cl_2. La nueva concentración molar de PCl_5 en el reactor es:

$$\frac{(1{,}00 + 1{,}00)\ \text{mol}\ PCl_5}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}200\ \text{M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$c_{inicial}$	0,200	—	—
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$0{,}200 - x$	x	x

La concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}010 = \frac{x^2}{0{,}200 - x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}040\ \text{M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$[PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}040\ M$ $\qquad$ $[PCl_5] = (0{,}200 - 0{,}040)\ M = 0{,}16\ M$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0{,}040\ M\ (disociado)}{0{,}200\ M\ (inicial)} = 0{,}20 \quad \rightarrow \quad \alpha = 20\ \%$$

b2) Si se reduce el volumen a la mitad a T cte, la concentración de PCl_5 se duplica:

$$\frac{1{,}00\ mol\ PCl_5}{5{,}00\ L} = 0{,}200\ M$$

El valor de la concentración inicial de PCl_5 es el mismo que en el apartado anterior, por lo tanto, los cálculos de este apartado coinciden con los del anterior.

c) Si en el reactor se introduce un caudal de 1,00 mol min^{-1} de PCl_5 y se trabaja a presión de 10,0 atm y temperatura de 360°C, la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	1,00	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1 - x$	x	x
n_{total}	$(1 - x) + x + x = (1 + x)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\ (p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{PCl_3})\ (p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{PCl_5})} = p\ \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)\left(\frac{x}{1+x}\right)}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} = p\frac{x^2}{1-x^2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq. reactivos gas = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0{,}010 \cdot [0{,}082 \cdot (360 + 273{,}15)] = 0{,}52$$

El caudal de moles transformados es:

$$0{,}52 = 10{,}0 \cdot \frac{x^2}{1-x^2} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}22\ mol\ min^{-1}$$

Los caudales de equilibrio son:

$Q_{PCl_3} = Q_{Cl_2} = 0{,}22\ mol\ min^{-1}$ $\qquad$ $Q_{PCl_5} = (1{,}00 - 0{,}22)\ mol\ min^{-1} = 0{,}78\ mol\ min^{-1}$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\%\ PCl_3\ (V/V) = \%\ Cl_2\ (V/V) = \frac{0{,}22\ mol\ min^{-1}}{(0{,}22 + 0{,}22 + 0{,}78)\ mol\ min^{-1}} \cdot 100 = 18$$

$$\%\ PCl_5\ (V/V) = \frac{0{,}78\ \text{mol min}^{-1}}{(0{,}22 + 0{,}22 + 0{,}78)\ \text{mol min}^{-1}} \cdot 100 = 64$$

7.127. En un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce 1,00 mol de neón, 1,00 mol de PCl_5, 1,00 mol de PCl_3 y 1,00 mol de Cl_2. Cuando se alcanza el equilibrio:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a 500 K, la presión en el interior del recipiente es de 28,0 atm. Calcule:
a) El número de moles de cada especie en el equilibrio.
b) La fracción molar de cada especie en el equilibrio.
c) La constante K_c para el equilibrio indicado.
d) El número de moles de cada especie en el equilibrio si, en el mismo recipiente en el que previamente se ha hecho el vacío, y a la misma temperatura, se introducen inicialmente 0,500 mol de neón, 1,00 mol de PCl_5, 1,00 mol de PCl_3 y 1,00 mol de Cl_2.
e) El número de moles de cada especie en el equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, y a la misma temperatura, se introducen 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2.

(Valencia 2013)

a) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial en el sistema incluido el Ne, un gas inerte que a volumen y temperatura constante no afecta al equilibrio, es:

$$p_0 = \frac{(1{,}00 + 1{,}00 + 1{,}00 + 1{,}00)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 32{,}8\ \text{atm}$$

Como esta presión es superior a la del sistema en el equilibrio (28,0 atm), este se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de PCl_5. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	1,00	1,00	1,00
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}00 + x$	$1{,}00 - x$	$1{,}00 - x$
n_{total}	$(1{,}00 + x) + (1{,}00 - x) + (1{,}00 - x) = (3{,}00 - x)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión correspondiente al gas inerte es:

$$p_{Ne} = \frac{1{,}00\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 8{,}20\ \text{atm}$$

Descontando la presión del gas inerte en el equilibrio, el número de moles transformados es:

$$(3{,}00 - x)\ \text{mol} = \frac{(28{,}0 - 8{,}20)\text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}585\ \text{mol}$$

El número de moles de cada especie reaccionante presente en el equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (1 - 0{,}585)\ \text{mol} = 0{,}415\ \text{mol}\ PCl_3\ \text{y}\ Cl_2$$

$$n_{PCl_5} = (1 + 0{,}585)\ \text{mol} = 1{,}59\ \text{mol}\ PCl_5$$

b) Considerando que la mezcla en equilibrio contiene también Ne, el número total de moles de gas es:

$$n_{PCl_5} = (4{,}00 - 0{,}585)\ \text{mol} = 3{,}42\ \text{mol}$$

Las fracciones molares en el equilibrio son:

$$y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = \frac{0{,}415\ \text{mol}}{3{,}42\ \text{mol}} = 0{,}121 \qquad y_{PCl_5} = \frac{1{,}59\ \text{mol}}{3{,}42\ \text{mol}} = 0{,}465 \qquad y_{Ne} = \frac{1{,}00\ \text{mol}}{3{,}42\ \text{mol}} = 0{,}292$$

c) Las concentraciones molares de cada especie reaccionante en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0{,}415\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0830\ \text{M} \qquad [PCl_5] = \frac{1{,}59\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}318\ \text{M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}0830 \cdot 0{,}0830}{0{,}318} = 2{,}17 \cdot 10^{-2}$$

d) Dado que un gas inerte a volumen y temperatura constante no afecta al equilibrio y los moles de las especies reaccionantes presentes en el sistema son los mismos que en el apartado a), se trata del mismo caso que se planteado antes solo que la presión en el equilibrio será menor al existir la mitad de moles de gas inerte.

e) Si el recipiente contiene solo las sustancias de la derecha de la ecuación química, el sistema se desplaza en el sentido en el que se forme la sustancia que falta, PCl_5. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	—	0,100	0,100
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$0{,}100 - x$	$0{,}100 - x$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados es:

$$2{,}17 \cdot 10^{-2} = \frac{(0{,}100 - x) \cdot (0{,}100 - x)}{x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0630\ \text{mol}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 0{,}0630)\ \text{mol} = 0{,}0370\ \text{mol}\ PCl_3\ \text{y}\ Cl_2$$

$$n_{PCl_5} = 0{,}0630\ \text{mol}\ PCl_5$$

7.128. Se introduce una cantidad de $NaHCO_3$ sólido en un recipiente de 2,00 L a 120 °C y se establece el siguiente equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

El valor de K_p a esa temperatura es 1,28. Calcule:

a) La presión de CO_2 y los gramos de carbonato de sodio presentes en el equilibrio.

b) Los gramos de hidrogenocarbonato de sodio que se formarán al añadir al equilibrio anterior 0,0100 mol de gas CO_2.

(Córdoba 2013)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$1{,}28 = (p_{CO_2})^2 \qquad \rightarrow \qquad p_{CO_2} = 1{,}13\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{1{,}13\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}} = 7{,}01 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3:

$$7{,}01 \cdot 10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3} = 7{,}43\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$$

b) Si al equilibrio anterior se le añaden 0,0100 mol de CO_2, considerando comportamiento ideal la presión parcial que ejerce este gas es:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(7{,}01 \cdot 10^{-2} + 0{,}0100)\ \text{mol CO}_2 \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 1{,}29\ \text{atm}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

De acuerdo con el mismo al añadir CO_2 el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para que la sustancia añadida se consuma, por lo que la tabla de presiones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n'	n	1,29	1,13
$n_{\text{transformado}}$	—	x	—	—
n_{formado}	$2x$	—	p	p
$n_{\text{equilibrio}}$	$n' + 2x$	$n - x$	$1{,}29 - p$	$1{,}13 - p$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$1{,}28 = (1{,}29 - p) \cdot (1{,}13 - p) \quad \rightarrow \quad p = 7{,}58 \cdot 10^{-2}\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión permite calcular el número de moles transformados:

$$x = \frac{(7{,}58 \cdot 10^{-2}\ \text{atm}) \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}} = 4{,}70 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$ se obtiene la masa de esta sustancia formada en este equilibrio:

$$4{,}70 \cdot 10^{-3}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NaHCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g NaHCO}_3}{1\ \text{mol NaHCO}_3} = 0{,}790\ \text{g NaHCO}_3$$

7.129. Si se calienta PCl_5 en un recipiente cerrado a 250 °C y 1,0 atm, se disocia el 80 % en PCl_3 y Cl_2:
$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$
Calcule:
a) La constante K_p.
b) El porcentaje de PCl_5 que se habrá disociado a 2,0 atm de presión total y 250 °C.

(Cantabria 2013)

La tabla de moles en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1{,}0 \cdot \frac{(0{,}80)^2}{1-(0{,}80)^2} = 1{,}8$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia los reactivos. Por lo tanto, el grado de disociación del PCl_5 disminuye:

$$1{,}8 = 2{,}0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}69 \quad \rightarrow \quad 69\ \%$$

7.130. En un recipiente de 2,00 L de capacidad se calienta a 125 °C, 100 g de hidrogenocarbonato de sodio sólido que se descompone parcialmente en carbonato de sodio sólido, dióxido de carbono y vapor de agua. Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio la constante K_p a esa temperatura es 0,231, calcule:
a) Las presiones parciales de todas las especies presentes en el equilibrio.
b) La cantidad de hidrogenocarbonato de sodio que se ha descompuesto y la de carbonato de sodio formada.

(Granada 2013)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la ecuación del mismo y la expresión de la constante K_p son:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$0{,}231 = (p_{CO_2})^2 \quad \rightarrow \quad p_{CO_2} = p_{H_2O} = 0{,}481\ \text{atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{0{,}481\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (125 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}95 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando CO_2 con $NaHCO_3$ se obtiene la cantidad de este que se ha descompuesto:

$$2{,}95 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 4{,}95\ \text{g}\ NaHCO_3$$

La masa de $NaHCO_3$ que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100\text{ g NaHCO}_3\text{ (inicial)} - 4{,}59\text{ g NaHCO}_3\text{ (transformado)} = 95{,}4\text{ g NaHCO}_3\text{ (equilibrio)}$$

La masa de Na_2CO_3 que se forma es:

$$2{,}95\cdot10^{-2}\text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1\text{ mol CO}_2} \cdot \frac{106{,}0\text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 3{,}12\text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

(Problema similar al propuesto en Asturias 2009, Córdoba 2013 y otros).

7.131. Se calienta a 900 K un recipiente que contiene 1,00 atm de $H_2O(g)$ y 100 g de carbón de coque. En el equilibrio las presiones parciales fueron: p_{H_2O} = 0,520 atm, p_{CO} = 0,480 atm, p_{H_2} = 0,480 atm. Una vez alcanzado el equilibrio el volumen del recipiente se aumentó por un factor 4, manteniendo constante la temperatura.
a) Calcule el valor de K_p.
b) Indique hacia dónde evoluciona el equilibrio al aumentar el volumen.
c) Calcule el valor de las nuevas presiones parciales una vez restablecido el equilibrio.
(Nota. Considere despreciable el volumen que ocupa el carbón).

(Valencia 2014)

a) El equilibrio a estudiar viene dado por la ecuación:

$$C(s) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2})}{(p_{H_2O})}$$

El valor de la constante K_p a 900 K es:

$$K_p = \frac{0{,}48 \cdot 0{,}48}{0{,}52} = 0{,}44$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta el volumen del reactor a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), se reduce la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, desplazándose hacia donde haya más moles de gas, en este caso, hacia la formación de CO y H_2.

c) Si el volumen del reactor se cuadruplica, las presiones se reducen a la cuarta parte:

$$p_{H_2O} = \frac{0{,}52\text{ atm}}{4} = 0{,}13\text{ atm} \qquad p_{CO} = p_{H_2} = \frac{0{,}48\text{ atm}}{4} = 0{,}12\text{ atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	H_2O	H_2	CO
$p_{inicial}$	0,13	0,12	0,12
$p_{transformado}$	p	—	—
$p_{formado}$	—	p	p
$p_{equilibrio}$	$0{,}13 - p$	$0{,}12 + p$	$0{,}12 + p$

La presión correspondiente a la sustancia transformada es:

$$0{,}44 = \frac{(0{,}12 + p)^2}{0{,}13 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}058\text{ atm}$$

Las presiones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$p_{H_2O} = (0{,}13 - 0{,}058)\text{atm} = 0{,}072 \text{ atm}$ $\qquad$ $p_{H_2} = p_{CO} = (0{,}12 + 0{,}058) \text{ atm} = 0{,}18 \text{ atm}$

7.132. En el año 1962, H. Claassen, H. Selig y J. Malm, publicaron la obtención y caracterización del tetrafluoruro de xenón, confirmándose que es posible obtener compuestos de algunos gases nobles (los de mayor número atómico).
A 200 °C la reacción de formación de este compuesto es un equilibrio químico que transcurre con un rendimiento del 60 %.

$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \leftrightarrows XeF_4(g) \qquad (1)$$

Partiendo de 0,40 mol de xenón y 0,80 mol de flúor en un recipiente cerrado de dos litros. Calcule:
a) El valor de K_c para la reacción (1) a 200 °C.
b) Los moles adicionales de flúor que se deberían añadir si se quiere elevar el rendimiento de la reacción al 80 %.
Una vez alcanzado el equilibrio con el rendimiento del 60 %, se congela bajando bruscamente la temperatura hasta 20 °C, con lo que se obtienen unos cristales incoloros de tetrafluoruro de xenón.
Esta sustancia, en ambientes húmedos, reacciona según la ecuación:

$$XeF_4(s) + 8\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Xe(g) + 16\,HF(g) + O_2(g) + 2\,XeO_3(aq) \qquad (2)$$

Sobre los cristales obtenidos se añade lentamente agua, con lo que se produce la reacción (2) hasta la completa desaparición del tetrafluoruro de xenón.
El XeO_3 así obtenido se seca a baja temperatura y en ausencia de sustancias orgánicas, ya que en estas condiciones, se descompone violentamente en sus elementos. Si se sube la temperatura bruscamente hasta 30 °C y se provoca esta descomposición violenta en un recipiente hermético de 2,00 L, determine:
c) La cantidad de energía liberada en la descomposición.
d) Si el recipiente es capaz de soportar una presión de 4,0 atm sin perder su integridad, indique si es segura o no la reacción de descomposición descrita.
(Dato. $\Delta_f H°$ (298 K) XeO_3 = +402 kJ mol^{-1}).

(Asturias 2014)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	Xe	F_2	XeF_4
n_{inicial}	0,40	0,80	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$2x$	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}40 - x$	$0{,}80 - 2x$	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[XeF_4]}{[Xe]\,[F_2]^2}$$

El rendimiento del proceso permite calcular el valor de x:

$$\frac{x \text{ mol } XeF_4 \text{ (formado)}}{0{,}40 \text{ mol } F_2 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 60\ \% \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}24 \text{ mol } XeF_4$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}24}{2{,}00}\right)}{\left(\frac{0{,}40 - 0{,}24}{2{,}00}\right) \cdot \left(\frac{0{,}80 - 2 \cdot 0{,}24}{2{,}00}\right)^2} = 59$$

b) Si se eleva el rendimiento al 80 % la cantidad de XeF_4 formada será:

$$\frac{x \text{ mol } XeF_4 \text{ (formado)}}{0{,}4 \text{ mol } F_2 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 80\ \% \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}32 \text{ mol } XeF_4$$

Si para conseguirlo se debe añadir n moles de F_2 al sistema, la tabla de moles para el nuevo equilibrio es:

	Xe	F_2	XeF_4
n_{inicial}	0,40	$0{,}80 + n$	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$2x$	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}40 - x$	$0{,}80 + n - 2x$	x

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene que número de moles de F_2 a añadir es:

$$59 = \frac{\left(\frac{0{,}32}{2{,}00}\right)}{\left(\frac{0{,}40 - 0{,}32}{2{,}00}\right) \cdot \left(\frac{0{,}80 - 2 \cdot 0{,}32 + n}{2{,}00}\right)^2} \quad \rightarrow \quad n = 0{,}36 \text{ mol } F_2$$

c) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la descomposición del XeO_3 es:

$$XeO_3(s) \rightarrow Xe(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \qquad \Delta H° = -402 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando XeF_4 con XeO_3 y con su entalpía se obtiene la energía liberada en la descomposición:

$$0{,}24 \text{ mol } XeF_4 \cdot \frac{2 \text{ mol } XeO_3}{4 \text{ mol } XeF_4} \cdot \frac{-402 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } XeO_3} = -48 \text{ kJ}$$

d) Relacionando XeO_3 con la cantidad de gas desprendido en la reacción:

$$0{,}24 \text{ mol } XeF_4 \cdot \frac{2 \text{ mol } XeO_3}{4 \text{ mol } XeF_4} \cdot \frac{2{,}5 \text{ mol gas}}{1 \text{ mol } XeO_3} = 0{,}30 \text{ mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = \frac{(0{,}30 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15 \text{ K})}{2{,}00 \text{ L}} = 3{,}7 \text{ atm}$$

Como la presión que ejerce la mezcla gaseosa es inferior a la presión que puede soportar el recipiente (4,0 atm), se concluye que la reacción de descomposición es segura.

7.133. El monobromuro de yodo, IBr, se emplea para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina. En un recipiente cerrado de 0,500 L de capacidad se introducen 40,7 g de yodo, 25,6 g de bromo y 331,0 g de IBr. La mezcla se calienta hasta 200°C, estableciéndose el equilibrio:

$$I_2(g) + Br_2(g) \leftrightarrows 2\ IBr(g)$$

La constante de equilibrio de esta reacción a la temperatura indicada es $K_c = 280$. Determine:
a) Los moles de cada sustancia presentes en el equilibrio.
b) La constante de presiones K_p.
c) La presión total de la mezcla de gases en el equilibrio.

(Murcia 2014)

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[I_2]_0 = \frac{40{,}7 \text{ g } I_2}{0{,}500 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253{,}8 \text{ g } I_2} = 0{,}320 \text{ M}$$

$$[Br_2]_0 = \frac{25{,}6 \text{ g } Br_2}{0{,}500 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Br_2}{159{,}8 \text{ g } Br_2} = 0{,}320 \text{ M}$$

$$[IBr]_0 = \frac{331{,}0 \text{ g IBr}}{0{,}500 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol IBr}}{206{,}8 \text{ g IBr}} = 3{,}20 \text{ M}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[IBr]_0^2}{[I_2]_0\ [Br_2]_0} = \frac{(3{,}20)^2}{(0{,}320) \cdot (0{,}320)} = 100$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c, para ello, $[I_2]$ y $[Br_2]$ deben disminuir y [IBr] debe aumentar, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de IBr.

La tabla de concentraciones del equilibrio es:

	I_2	Br_2	IBr
$c_{inicial}$	0,320	0,320	3,20
$c_{transformado}$	x	x	—
$c_{formado}$	—	—	$2x$
$c_{equilibrio}$	$0{,}320 - x$	$0{,}320 - x$	$3{,}20 + 2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[IBr]^2}{[I_2]\,[Br_2]}$$

La concentración de sustancia transformada es:

$$280 = \frac{(3{,}20 + 2x)^2}{(0{,}320 - x) \cdot (0{,}320 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}115 \text{ M}$$

Las concentraciones y cantidades de sustancia en el equilibrio de cada especie son, respectivamente:

$$[I_2] = [Br_2] = (0{,}320 - 0{,}115) \text{ M} = 0{,}205 \text{ M}$$

$$0{,}500 \text{ L} \cdot \frac{0{,}205 \text{ mol } I_2}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}103 \text{ mol } I_2 = 0{,}103 \text{ mol } Br_2$$

$$[IBr] = (3{,}20 + 2 \cdot 0{,}115) \text{ M} = 3{,}43 \text{ M}$$

$$0{,}500 \text{ L} \cdot \frac{3{,}43 \text{ mol BrI}}{1{,}00 \text{ L}} = 1{,}72 \text{ mol IBr}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 2 = 0

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 280$$

c) El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_{total} = (0{,}103 + 0{,}103 + 1{,}72) \text{ mol} = 1{,}93 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_{total} = \frac{(1{,}93 \text{ mol}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15 \text{ K})}{0{,}500 \text{ L}} = 150 \text{ atm}$$

7.134. Dada la reacción a 100 °C:

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$$

cuando se alcanza el equilibrio a esa temperatura, K_c = 3,27 mol/L. Calcule:
a) Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio si el grado de disociación del 60,0 %.
b) La presión total que se alcanza en el equilibrio.
c) ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, y hacia dónde se desplaza el equilibrio si la presión total del equilibrio se duplica, respecto al apartado anterior?

(O.Q.L. Extremadura 2014)

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio en función del número de la concentración inicial y del grado de disociación es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$c_{inicial}$	c	—	—
$c_{transformado}$	$c\alpha$	—	—
$c_{formado}$	—	$c\alpha$	$c\alpha$
$c_{equilibrio}$	$c - c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$
c_{total}	$(c - n\alpha) + c\alpha + c\alpha = c(1+\alpha)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]}$$

Sustituyendo los datos de la tabla, la expresión anterior queda como:

$$K_c = \frac{(c\alpha)\,(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

El valor de la concentración inicial es:

$$3{,}27 = \frac{c\,(0{,}600)^2}{1-0{,}600} \qquad \rightarrow \qquad c = 3{,}63\ \text{M}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[CO] = [Cl_2] = 3{,}63\ \text{M} \cdot 0{,}600 = 2{,}18\ \text{M}$$

$$[COCl_2] = 3{,}63\ \text{M} \cdot (1 - 0{,}600) = 1{,}45\ \text{M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla viene dada por la siguiente ecuación:

$$p_{total} = c(1+\alpha)RT$$

Sustituyendo se obtiene que el valor de la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = (3{,}63\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (1 + 0{,}600) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15\ \text{K}) = 178\ \text{atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $COCl_2$.

Si a la misma temperatura, la presión es el doble de la anterior (2·178 atm), el grado de disociación, según lo que predice el principio de Le Châtelier, será menor, y la concentración inicial ahora es:

$$c = \frac{2 \cdot (178\ \text{atm})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15\ \text{K}} = 11{,}6\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene que el nuevo grado de disociación es:

$$3{,}27 = \frac{11{,}6\ \alpha^2}{1-\alpha} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}408 \rightarrow 40{,}8\ \%$$

7.135. El valor de K_p a 20 °C es 0,0500 para la reacción:

$NH_4HS(s) \leftrightarrows H_2S(g) + NH_3(g)$

Si se introducen 0,0600 mol de $NH_4HS(s)$ en un frasco de 2,40 L a dicha temperatura calcule:

a) El porcentaje molar de sólido descompuesto en el equilibrio.

b) El número de moles de NH_3 que hay que introducir en la vasija para reducir la descomposición del sólido al 1,10 %.

(Córdoba 2015)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [H_2S]\,[NH_3]$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^2$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}0500}{[0{,}082 \cdot (20 + 273{,}15)]^2} = 8{,}65 \cdot 10^{-5}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4HS	H_2S	NH_3
$n_{inicial}$	0,0600	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	0,0600 – x	x	x

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene que la cantidad de sustancia transformada es:

$$8{,}65 \cdot 10^{-5} = \left(\frac{x}{2{,}40}\right)^2 \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0223\ \text{mol}$$

El porcentaje de NH_4HS que se transforma es:

$$\frac{0{,}0223\ \text{mol}\ NH_4HS\ \text{(transformado)}}{0{,}0600\ \text{mol}\ NH_4HS\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 37{,}2\ \%$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade NH_3 a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que este se consuma, hacia hacia la formación de NH_4HS, lo provoca que que disminuya la descomposición de esta sustancia.

Si se desea que la descomposición del sólido sea del 1,10 % la cantidad que debe transformarse es:

$$\frac{x\ \text{mol}\ NH_4HS\ \text{(transformado)}}{0{,}0600\ \text{mol}\ NH_4HS\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 1{,}10 \qquad \rightarrow \qquad x = 6{,}60 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\ NH_4HS\ \text{(transformado)}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4HS	H_2S	NH_3
$n_{inicial}$	0,0600	—	n
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}0600 - x$	x	$n + x$

Sustituyendo en la expresión de K_c y teniendo en cuenta el valor de x, se obtiene que la cantidad de NH_3 a añadir inicialmente es:

$$8{,}65\cdot10^{-5} = \left(\frac{6{,}60\cdot10^{-4}}{2{,}40}\right)\cdot\left(\frac{n + 6{,}60\cdot10^{-4}}{2{,}40}\right) \quad \rightarrow \quad n = 0{,}754 \text{ mol } NH_3$$

7.136. Una mezcla gaseosa constituida por 7,78 mol de hidrógeno y 5,20 mol de yodo se calienta hasta 445 °C. Una vez alcanzado el equilibrio se observa que se han formado 9,34 mol de yoduro de hidrógeno.
a) Formule la reacción correspondiente a este proceso señalando como se modificaría el equilibrio al cambiar la presión.
b) Calcule la composición del equilibrio, si a la temperatura dada, se parte de 8,00 mol de hidrógeno y 9,00 mol de yodo.

(Murcia 2015)

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio es:

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\ HI(g)$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})\,(p_{I_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$K_p = \frac{(p\ y_{HI})^2}{(p\ y_{H_2})\,(p\ y_{I_2})} = \frac{(y_{HI})^2}{(y_{H_2})\,(y_{I_2})}$$

Como se observa, la constante K_p no depende de la presión.

Teniendo en cuenta que para un gas a temperatura constante, presión y volumen son magnitudes inversamente proporcionales (ley de Boyle-Mariotte), la constante K_p tampoco depende del volumen de la vasija de reacción.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	H_2	I_2	HI
$n_{inicial}$	7,78	5,20	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$7{,}78 - x$	$5{,}20 - x$	$2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

La cantidad de HI formado permite calcular el número de moles transformados:

$$2x = 9{,}34 \text{ mol formado} \quad \rightarrow \quad x = 4{,}67 \text{ mol transformado.}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al equilibrio, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(9{,}34)^2}{(7{,}78 - 4{,}67) \cdot (5{,}20 - 4{,}67)} = 52{,}9$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	H_2	I_2	HI
$n_{inicial}$	8,00	9,00	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	8,00 – x	9,00 – x	$2x$

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene el número de moles transformados es:

$$52{,}9 = \frac{(2x)^2}{(8{,}00 - x) \cdot (9{,}00 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 6{,}61 \text{ mol}$$

La composición del nuevo equilibrio es:

$$n_{H_2} = (8{,}00 - 6{,}61) \text{ mol } H_2 = 1{,}39 \text{ mol } H_2$$

$$n_{I_2} = (9{,}00 - 6{,}61) \text{ mol } I_2 = 2{,}39 \text{ mol } I_2$$

$$n_{HI} = (2 \cdot 6{,}61) \text{ mol HI} = 13{,}2 \text{ mol HI}$$

7.137. En un recipiente cerrado de 500 mL, se introducen 2,20 g de CO_2(g) y 0,720 g de C(s). Cuando la temperatura alcanza 900 K se establece el siguiente equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

siendo la presión 12,7 atm. Determine:

a) K_p y K_y.

b) Variación de la energía de Gibbs estándar de la reacción.

c) Si una vez alcanzado el equilibrio, el volumen se hace el doble a la misma temperatura constante, ¿cuál será la presión de equilibrio?

(Extremadura 2015)

a) Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$0{,}720 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}0 \text{ g C}} = 0{,}0600 \text{ mol C} \qquad 2{,}20 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}0 \text{ g } CO_2} = 0{,}0500 \text{ mol } CO_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,0600	0,0500	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}0600 - x$	$0{,}0500 - x$	$2x$
n_{total}	$(0{,}0500 - x) + 2x = 0{,}0500 + x$		

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en equilibrio proporciona el número de moles transformados:

$$(0{,}0500 + x) = \frac{12{,}7 \text{ atm} \cdot 500 \text{ mL}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0360 \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}050 - 0{,}0360) \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}}{500 \text{ mL}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2{,}07 \text{ atm}$$

$$p_{CO} = \frac{(2 \cdot 0{,}0360) \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}}{400 \text{ L}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 10{,}6 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(10{,}6)^2}{2{,}07} = 54{,}3$$

La relación entre las constantes K_p y K_y viene dada por la expresión:

$$K_p = K_y\, p^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_y\, p$

El valor de la constante K_y es:

$$K_y = \frac{54{,}3}{12{,}7} = 4{,}28$$

b) La expresión que permite calcular $\Delta G°$ a partir del valor de K_p es:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a 298 K es:

$$\Delta G° = -(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K} \cdot \ln(54{,}3) = 9{,}89\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se reduce a la mitad. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,0240	0,0140	0,0720
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}0240 - x$	$0{,}0140 - x$	$0{,}0720 + 2x$
n_{total}	$(0{,}0140 - x) + (0{,}0720 + 2x) = 0{,}0860 + x$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)^2}{\frac{n_{CO_2}}{V}} = \frac{(n_{CO})^2}{V\,(n_{CO_2})}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Como $\Delta\nu = 1$, se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{54{,}3}{0{,}082 \cdot 900} = 0{,}736$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c teniendo en cuenta que ahora $V = 1{,}00$ L:

$$0{,}736 = \frac{(0{,}0720 + 2x)^2}{1{,}00 \cdot (0{,}0140 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La presión de la mezcla en el nuevo equilibrio es:

$$p = \frac{(0{,}0860 + 4{,}90 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 6{,}71 \text{ atm}$$

(Los apartados a) y c) son similares a los propuestos en Almería 1999).

7.138. Se introduce una muestra de 0,020 mol de $PCl_5(s)$ en un reactor químico de 1,0 L de capacidad. Se cierra el reactor, se hace el vacío y se calienta hasta 200 °C. En esas condiciones, el pentacloruro de fósforo sublima y se disocia en un 46 % en $PCl_3(g)$ y $Cl_2(g)$.
a) Calcule los valores de K_p y K_c.
b) Tras alcanzar el equilibrio, y a la misma temperatura, se añaden al reactor 0,010 mol de Cl_2. Calcule las nuevas presiones parciales de todos los componentes en el equilibrio.

(Valencia 2015)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L la expresión de la constante queda como:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right)\left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{1-\alpha}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0{,}20 \cdot 0{,}46^2}{1 - 0{,}46} = 7{,}8 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (7{,}8\cdot10^{-3}) \cdot [0{,}082 \cdot (200 + 273{,}15)] = 0{,}30$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade 0,010 mol de Cl_2 al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, este se desplaza hacia la formación de PCl_3. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	0,020	—	0,010
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$0{,}02 - x$	x	$0{,}01 + x$

La cantidad de sustancia transformada es:

$$7{,}8\cdot10^{-3} = \frac{x \cdot (0{,}010 + x)}{0{,}020 - x} \qquad \rightarrow \qquad x = 6{,}4\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales de los componentes de la mezcla son:

$$p_{PCl_5} = \frac{(0{,}020 - 6{,}4\cdot10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15\ \text{K})}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}53\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_3} = \frac{(6{,}4\cdot10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15\ \text{K})}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}25\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{(0{,}01 + 6{,}4\cdot10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15\ \text{K})}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}64\ \text{atm}$$

7.139. A 500 °C se mezclan en un recipiente de 15 L; 3,0 mol de SO_2, 1,0 mol de O_2 y 2,0 mol de SO_3. Se sabe que cuando se alcanza el equilibrio:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ SO_3(g)$$

el contenido de SO_3 en la mezcla gaseosa es del 60 % en moles. Calcule:
a) El número de moles de cada gas en el equilibrio.
b) La presión total y la presión parcial de cada gas en equilibrio.
c) Los valores de K_p y K_c a dicha temperatura.

(Cantabria 2016)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{inicial}$	3,0	1,0	2,0
$n_{transformado}$	$2x$	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$3{,}0 - 2x$	$1{,}0 - x$	$2{,}0 + 2x$
n_{total}	$(3{,}0 - 2x) + (1{,}0 - x) + (2{,}0 + 2x = (6{,}0 - x)$		

Sabiendo que en el equilibrio el 60 % es SO_3, el valor de x es:

$$\frac{2{,}0 + 2x}{6{,}0 - x} = \frac{60\ \text{mol (equilibrio)}}{100\ \text{mol (total)}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}62\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{SO_2} = (3{,}0 - 2 \cdot 0{,}62\ \text{mol}) = 1{,}8\ \text{mol}\ SO_2$$

$$n_{O_2} = (1{,}0 - 0{,}62\ \text{mol}) = 0{,}38\ \text{mol}\ O_2$$

$$n_{SO_3} = (2{,}0 + 2 \cdot 0{,}62 \text{ mol}) = 3{,}2 \text{ mol } SO_3$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SO_2} = \frac{1{,}8 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}}{15{,}0 \text{ L}} = 7{,}6 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{0{,}38 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}}{15{,}0 \text{ L}} = 1{,}6 \text{ atm}$$

$$p_{SO_3} = \frac{3{,}2 \text{ mol} \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}}{15{,}0 \text{ L}} = 13{,}5 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_{SO_2} + p_{O_2} + p_{SO_3}$$

La presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = (7{,}6 + 1{,}6 + 13{,}5) \text{ atm} = 22{,}7 \text{ atm}$$

c) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2 \, (p_{O_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(13{,}5)^2}{(7{,}6)^2 \cdot 1{,}6} = 2{,}0$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \, [O_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{3{,}2}{15{,}0}\right)^2}{\left(\frac{1{,}8}{15{,}0}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}38}{15{,}0}\right)} = 1{,}2 \cdot 10^2$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 1999 y Cantabria 2014).

7.140. En un recipiente de paredes rígidas, que se mantiene a temperatura constante y en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introduce un gas A hasta conseguir una presión inicial de 1,12 atm. En esas condiciones A comienza a disociarse para originar los gases B y C de acuerdo con la ecuación:

$$A(g) \leftrightarrows 2\,B(g) + C(g)$$

comprobándose que la presión acaba estabilizándose en un valor de 2,58 atm.

a) Justifique por qué la presión en el equilibrio es mayor que la inicial pero inferior al triple de esta.

b) Determine los valores del grado de disociación y de la constante de equilibrio K_p del proceso.

c) Si una experiencia similar se hubiera llevado a cabo a la misma temperatura pero en un recipiente de menor volumen, justifique qué cambios se observarían, en caso de que se produzcan, en los valores de α y K_p.

(Castilla y León 2016)

a) El aumento de la presión en el equilibrio es debido a que por cada molécula de A que se disocia se forman tres moléculas de B y C, y este valor no es el triple del valor inicial ya que el grado de disociación está comprendido entre 0 y 1.

b) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
p_{inicial}	p_0	—	—
$p_{\text{transformado}}$	p	—	—
p_{formado}	—	$2p$	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$p_0 - p$	$2p$	p

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{\text{A}} + p_{\text{B}} + p_{\text{C}}$$

se puede calcular el valor de p:

$$2{,}58 \text{ atm} = [(1{,}12 - p) + 2p + p] \text{ atm} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}730 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{A}} = (1{,}12 - 0{,}730) \text{ atm} = 0{,}390 \text{ atm}$$

$$p_{\text{B}} = 2p = 2 \cdot (0{,}730 \text{ atm}) = 1{,}46 \text{ atm}$$

$$p_{\text{C}} = p = 0{,}730 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_{p} es:

$$K_{\text{p}} = \frac{(p_{\text{B}})^2\,(p_{\text{C}})}{p_{\text{A}}}$$

El valor de la constante K_{p} es:

$$K_{\text{p}} = \frac{(1{,}46)^2 \cdot 0{,}730}{0{,}390} = 3{,}99$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{(p_{\text{A}})_{\text{disociado}}}{(p_{\text{A}})_{\text{inicial}}} = \frac{0{,}730 \text{ atm}}{1{,}12 \text{ atm}} = 0{,}652 \;\rightarrow 65{,}2\ \%$$

c) Si se disminuye el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante K_{p} no varía, ya que este solo depende de la temperatura.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la la formación de A, lo que hace que disminuya el grado de disociación.

7.141. El cloruro de amonio sólido se descompone según el proceso:

$$NH_4Cl(s) \leftrightarrows NH_3(g) + HCl(g)$$

La presión total en el equilibrio a 520 K es 0,0500 atm. Calcule:
a) El valor de las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
b) Los gramos de cada sustancia en el equilibrio que se alcanza después de mezclar 0,0200 mol de NH_4Cl y 0,0200 mol de $NH_3(g)$ en un matraz de 42,7 L a 520 K.
c) Las presiones parciales de las sustancias gaseosas.

(Córdoba 2016) (Córdoba 2017)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_{p} es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})\,(p_{\text{HCl}})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de NH_3 y HCl en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{total}} &= p_{NH_3} + p_{HCl} \\ p_{NH_3} &= p_{HCl} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{NH_3} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{0{,}0500 \text{ atm}}{2} = 0{,}0250 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0{,}0250)^2 = 6{,}25 \cdot 10^{-4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^2$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{6{,}25 \cdot 10^{-4}}{(0{,}082 \cdot 520)^2} = 3{,}44 \cdot 10^{-7}$$

b) En el caso de que además de NH_4Cl, el recipiente contenga inicialmente NH_3, considerando comportamiento ideal, su presión parcial es:

$$p_{NH_3} = \frac{(0{,}0200 \text{ mol } NH_3) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 520 \text{ K}}{42{,}7 \text{ L}} = 0{,}0200 \text{ atm}$$

La tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
p_{inicial}	n	0,0200	—
$p_{\text{transformado}}$	x	—	—
p_{formado}	x	p	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$0{,}0200 + p$	p

Llamando p a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$6{,}25 \cdot 10^{-4} = (0{,}0200 + p) \cdot p \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}0169 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{0{,}0169 \text{ atm} \cdot 42{,}7 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 520 \text{ K}} = 0{,}0169 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$(0{,}0200 + 0{,}0169) \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{17{,}0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = 0{,}627 \text{ g } NH_3$$

$$0{,}0169 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36{,}5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 0{,}617 \text{ g HCl}$$

$$(0{,}0200 - 0{,}0169) \text{ mol } NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl} = 0{,}166 \text{ g } NH_4Cl$$

c) Las presiones parciales de ambos gases en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{NH_3} = (0{,}0200 + 0{,}0169) \text{ atm} = 0{,}0369 \text{ atm} \qquad\qquad p_{HCl} = 0{,}0169 \text{ atm}$$

7.142. En la película El Marciano (The Martian, 2015), el astronauta Mark Watney se encuentra aislado en el hostil planeta rojo. Con suministros escasos debe recurrir a su ingenio para sobrevivir hasta que pueda ser rescatado. Decide cultivar patatas pero, al carecer del agua suficiente, debe generarla. Su método consiste en utilizar (cautelosamente por su carácter explosivo) la reacción entre el dihidrógeno y el dioxígeno según la ecuación:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g) \qquad (1)$$

El dihidrógeno lo obtiene por descomposición catalizada con iridio a alta temperatura de la hidrazina, un combustible disponible en la nave de evacuación, según la siguiente ecuación química:

$$N_2H_4(g) \leftrightarrows N_2(g) + 2\ H_2(g) \qquad (2)$$

a) En el depósito de la nave de evacuación, hay un contenedor que contiene 50 L de hidrazina líquida (ρ = 1,02 g mL^{-1})*.

Determine la cantidad (en moles) de $H_2(g)$ que se generará a partir de la hidrazina, considerando que solo el 30,0 % de la hidrazina se descompone.

*** En las condiciones en las que se produce la descomposición, la hidrazina se encuentra en fase gaseosa.**

b) ¿Qué volumen (en L) de agua líquida (ρ = 1,0 g mL^{-1}) se generará en esas condiciones?

c) Calcule, a partir de los datos de energía de enlace de la tabla suministrada, la variación de entalpía estándar de las reacciones (1) y (2).

d) Calcule la cantidad de energía generada al descomponer la hidrazina disponible según el proceso:

$$N_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad (3)$$

sabiendo, además, que la energía de condensación del agua es:

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -44\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (4)$$

e) A una cierta temperatura, la constante K_p para el equilibrio de descomposición de la hidrazina es 2,50·10^3. Se introduce en un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho el vacío, una cierta cantidad de hidrazina gaseosa. Tras alcanzar el equilibrio se comprueba que se ha descompuesto el 30,0 %. Calcule la presión parcial del hidrógeno dentro del recipiente.

TABLA 8.4 • Entalpías de enlace promedio (kJ/mol)

Enlaces sencillos							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Enlaces múltiples							
C=C	614	N=N	418	O_2	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C≡O	1072						

(Valencia 2016)

a) El número de moles de N_2H_4 en el contenedor de la nave es:

$$50\ \text{L}\ N_2H_4 \cdot \frac{10^3\ \text{mL}\ N_2H_4}{1\ \text{L}\ N_2H_4} \cdot \frac{1{,}02\ \text{g}\ N_2H_4}{1\ \text{mL}\ N_2H_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2H_4}{32{,}0\ \text{g}\ N_2H_4} = 1{,}59 \cdot 10^3\ \text{mol}\ N_2H_4$$

Considerando un rendimiento del 30,0 % en el proceso de descomposición de la N_2H_4, el número de moles de H_2 que se obtiene es:

$$1{,}59 \cdot 10^3\ \text{mol}\ N_2H_4 \cdot \frac{30{,}0\ \text{mol}\ N_2H_4\ \text{(descompuesto)}}{100\ \text{mol}\ N_2H_4\ \text{(total)}} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ H_2}{1\ \text{mol}\ N_2H_4} = 954\ \text{mol}\ H_2$$

b) Relacionando la cantidad de H_2 con la de H_2O que se obtiene:

$$954\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ H_2O}{1{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{L}\ H_2O}{10^3\ \text{mL}\ H_2O} = 17{,}2\ \text{L}\ H_2O$$

c) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma\ \nu_r\ E_{\text{enlace}}\ \text{(rotos en reactivos)} - \Sigma\ \nu_p\ E_{\text{enlace}}\ \text{(formados en productos)}$$

▪ Reacción 1. Se rompen 2 mol de enlaces H—H y 1 mol de enlaces O=O, y se forman 4 mol de enlaces O—H.

$$\Delta H^\circ = (2\ E_{\text{H-H}} + E_{\text{O=O}}) - (4\ E_{\text{O-H}}) =$$

$$= \left(2 \text{ mol H–H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H–H}}\right) + \left(1 \text{ mol O=O} \cdot \frac{495 \text{ kJ}}{\text{mol O=O}}\right) - \left(4 \text{ mol O–H} \cdot \frac{463 \text{ kJ}}{\text{mol O–H}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -485 \text{ kJ mol}^{-1}$.

▪ Reacción 2. Se rompen 1 mol de enlaces N—N y 4 mol de enlaces N—H, y se forman 1 mol de enlaces N≡N y 2 mol de enlaces H—H.

$$\Delta H° = (E_{\text{N–N}} + 4\, E_{\text{N–H}}) - (E_{\text{N≡N}} + 4\, E_{\text{H–H}}) =$$

$$= \left(1 \text{ mol N–N} \cdot \frac{163 \text{ kJ}}{\text{mol N–N}}\right) + \left(4 \text{ mol N–H} \cdot \frac{391 \text{ kJ}}{\text{mol N–H}}\right) -$$

$$- \left(1 \text{ mol N≡N} \cdot \frac{941 \text{ kJ}}{\text{mol N≡N}}\right) - \left(2 \text{ mol H–H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H–H}}\right) = -86{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d) Para obtener la variación de entalpía de la reacción (3) y de acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las siguientes ecuaciones termoquímicas:

$$N_2H_4(g) \rightarrow N_2(g) + 2\, H_2(g) \qquad \Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (-86 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$2\, [H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)] \qquad \Delta H = 2 \text{ mol} \cdot (-44 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$2\, H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\, H_2O(g) \qquad \Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (-485 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$N_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\, H_2O(l) \qquad \Delta H = -659 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la cantidad de hidrazina con la entalpía de reacción:

$$1{,}59 \cdot 10^3 \text{ mol } N_2H_4 \cdot \frac{30{,}0 \text{ mol } N_2H_4 \text{ (descompuesto)}}{100 \text{ mol } N_2H_4 \text{ (total)}} \cdot \frac{-659 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } N_2H_4} = -3{,}14 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

e) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	N_2H_4	N_2	H_2
p_{inicial}	p	—	—
$p_{\text{transformado}}$	x	—	—
p_{formado}	—	x	$2x$
$p_{\text{equilibrio}}$	$p - x$	x	$2x$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^2}{(p_{N_2H_4})}$$

Teniendo en cuenta que la cantidad de hidracina que se transforma es:

$$x = 0{,}300\, p$$

Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio son:

$$p_{N_2} = 0{,}300\, p \qquad p_{H_2} = 0{,}600\, p \qquad p_{N_2H_4} = 0{,}700\, p$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$2{,}50 \cdot 10^3 = \frac{(0{,}300\, p) \cdot (0{,}600\, p)^2}{0{,}700\, p} \qquad p = 127 \text{ atm}$$

El valor de p_{H_2} en el equilibrio es:

$$p_{H_2} = 0{,}600 \cdot (127 \text{ atm}) = 76{,}2 \text{ atm}$$

7.143. El CO, monóxido de carbono es un gas muy peligroso. Todos los años, los medios de comunicación, informan del fallecimiento de algunas personas presuntamente por haber inhalado este gas. Desde el punto de vista químico eso sucede porque el CO tiene mayor afinidad que el oxígeno por la hemoglobina que es la proteína encargada de transportar el oxígeno desde los órganos respiratorios hasta los tejidos. Es conocida como "muerte dulce" – ¡como si hubiese alguna muerte que sea dulce! – debido a que los afectados caen antes en un sopor que les impide enterarse del problema que están sufriendo, se duermen y ya no despiertan.

a) En una sala de dimensiones 7,00 x 4,50 x 2,75 m hay una estufa que por un funcionamiento deficiente emite CO a una velocidad de 0,45 mol por minuto, ¿en cuánto tiempo se alcanzarán niveles peligrosos si se estima estos aparecen cuando se ha formado un 0,400 % en volumen? La habitación se encuentra a 22 °C y presión de 1 atm.

b) El CO también se produce cuando, a temperaturas elevadas, el carbón(s) y el CO_2(g) reaccionan alcanzando un equilibrio representado por la ecuación:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

A 1.000 K, la constante de equilibrio de esa reacción vale $K_p = 1{,}72$ y la presión total alcanza el valor de 4,70 atm. A esa temperatura, ¿cuáles serán las presiones parciales de CO y CO_2?

c) Si en tres recipientes A, B y C, de 1 litro de capacidad, y que se encuentran a 1.000 K, se coloca 1,00 mol de CO_2 en cada uno de ellos, ¿cuáles serán las presiones parciales finales, en cada recipiente, si en el primero se coloca 1,0 mol de C sólido, en el segundo 0,10 mol y en el tercero 0,050 mol?

(Valencia 2016)

a) El volumen de aire que contiene la habitación es:

$$V = (7{,}00\ \text{m}) \cdot (4{,}50\ \text{m}) \cdot (2{,}75\ \text{m}) = 86{,}6\ \text{m}^3\ \text{aire}$$

La cantidad de CO que contamina la habitación es:

$$86{,}6\ \text{m}^3\ \text{aire} \cdot \frac{10^3\ \text{L aire}}{1\ \text{m}^3\ \text{aire}} \cdot \frac{0{,}40\ \text{L CO}}{100\ \text{L aire}} = 346\ \text{L CO}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO que se han formado en la habitación es:

$$n = \frac{(1\ \text{atm}) \cdot (346\ \text{L CO})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15)\ \text{K}} = 14{,}3\ \text{mol CO}$$

Relacionando la cantidad total de CO con su velocidad de formación se obtiene el tiempo que tarda en formarse el CO:

$$t = \frac{14{,}3\ \text{mol CO}}{0{,}45\ \text{mol CO min}^{-1}} = 32\ \text{min}$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_{CO_2} + p_{CO}$$

de donde se obtiene que la presión parcial del CO_2 se puede escribir como:

$$p_{CO_2} = 4{,}70 - p_{CO}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$1{,}72 = \frac{(p_{CO})^2}{4{,}70 - p_{CO}} \qquad \rightarrow \qquad p_{CO} = 2{,}11\ \text{atm}$$

El valor de la presión parcial del CO_2 es:

$$p_{CO_2} = (4{,}70 - 2{,}11)\ \text{atm} = 2{,}59\ \text{atm}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial correspondiente al CO_2 que se introduce en cada uno de los recipientes es:

$$p = \frac{(1{,}00\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 82{,}0\ \text{atm}$$

La tabla de presiones y moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO_2	CO
p_{inicial}	n	82,0	—
$p_{\text{transformado}}$	x	p	—
p_{formado}	—	—	$2p$
$p_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$82{,}0 - p$	$2p$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$1{,}72 = \frac{(2p)^2}{82{,}0 - p} \qquad \rightarrow \qquad p = 5{,}70\ \text{atm}$$

Este valor permite calcular la cantidad de sustancia que se transforma. Considerando comportamiento ideal, este valor es:

$$x = \frac{(5{,}70\ \text{atm}) \cdot (1{,}00\ \text{L CO}_2)}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} = 0{,}0695\ \text{mol CO}_2$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cantidad correspondiente de C(s) que se consume es la misma, 0,0695 mol C.

▪ Recipientes A y B. Comparando la cantidad de carbono anterior con las que se introducen en los tres recipientes, se observa que aquélla es menor que la que existe inicialmente en los recipientes A (1,0 mol C) y B (0,10 mol C), por lo tanto, en ellos se alcanza el equilibrio y el valor de las presiones parciales en el equilibrio será la misma en ambos, y estas son:

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot (5{,}70)\text{atm} = 11{,}4\ \text{atm} \qquad p_{\text{CO}_2} = (82{,}0 - 5{,}70)\ \text{atm} = 76{,}3\ \text{atm}$$

▪ Recipiente C. Comparando la cantidad de carbono que se transforma con la que existe inicialmente en este recipiente (0,050 mol), se observa que esta última es menor, por lo tanto, aquí el carbono se descompone totalmente y no se alcanza el equilibrio. Las presiones parciales son:

$p_{\text{CO}} \rightarrow$ formado en la descomposición del C

$$0{,}050\ \text{mol C} \cdot \frac{2\ \text{mol CO}}{1\ \text{mol C}} = 0{,}10\ \text{mol CO}$$

$p_{\text{CO}_2} \rightarrow$ inicial − consumido en la reacción con C

$$1{,}0\ \text{mol CO}_2\ (\text{inicial}) - 0{,}050\ \text{mol C} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2\ (\text{consumido})}{1\ \text{mol C}} = 0{,}95\ \text{mol CO}_2\ (\text{consumido})$$

Considerando comportamiento ideal, las presión finales en este recipientes son:

$$p_{\text{CO}} = \frac{(0{,}10\ \text{mol CO}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000\ \text{K})}{1{,}00\ \text{L}} = 8{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(0{,}95\ \text{mol CO}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000\ \text{K})}{1{,}00\ \text{L}} = 78\ \text{atm}$$

7.144. El níquel reacciona fácilmente con monóxido de carbono para dar níquel tetracarbonilo $Ni(CO)_4$, compuesto que es un gas a temperaturas moderadas (hierve a 43 °C). Este compuesto tiene una amplia utilización en la fabricación de acero al níquel, obtención de níquel puro y como intermedio de síntesis en la química organometálica. Tiene el inconveniente de que es muy tóxico tanto por inhalación como por contacto (se absorbe por la piel).

a) Calcule la cantidad de níquel tetracarbonilo que se puede obtener por reacción de 0,205 g de CO y 0,125 g de níquel.

b) Una forma excelente de purificar el níquel es la descomposición del níquel tetracarbonilo al vacío y a una temperatura superior a la de ebullición (por encima de los 43 °C). Calcule el cambio de entalpía que tiene lugar en la reacción de descomposición del $Ni(CO)_4$ en níquel metálico puro y monóxido de carbono a una temperatura de 100 °C (suponga que las magnitudes termodinámicas no varían apreciablemente con la temperatura).

c) En un experimento realizado a 100 °C en un recipiente cerrado de 1,000 L, en el que se hizo previamente el vacío, se introducen 0,010 mol de $Ni(CO)_4$, descomponiéndose parcialmente en níquel metálico y monóxido de carbono, de modo que se establece un equilibrio entre las especies citadas, hallándose que permanecen sin descomponer $1{,}46\cdot10^{-3}$ mol del compuesto.

Calcule las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio y el valor de la constante del equilibrio establecido.

d) Calcule la energía implicada en el proceso hasta que se establezca el equilibrio.

e) La constante de equilibrio y la energía de Gibbs del proceso, están relacionadas por la ecuación:

$\Delta G° = -RT \ln K$ (R = constante de los gases, T = temperatura absoluta, K = cte. de equilibrio, ln significa logaritmo neperiano)

A partir de esta ecuación calcule la energía de Gibbs del proceso descrito.

f) Calcule ΔS del proceso y explique su signo en términos del desorden del sistema.

(Datos. $\Delta_f H°$(298,15 K) (kJ mol^{-1}): CO(g) = –110,5; $Ni(CO)_4$(g) = –602,5).

(Asturias 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del $Ni(CO)_4$ es:

$$Ni(s) + 4\ CO(g) \rightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Al disponer de cantidades de los dos reactivos alguno estará en exceso, por lo que se debe determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}125\ \text{g Ni} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Ni}}{58{,}7\ \text{g Ni}} = 2{,}13\cdot10^{-3}\ \text{mol Ni} \\ \\ 0{,}205\ \text{g CO} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}}{28{,}0\ \text{g CO}} = 7{,}32\cdot10^{-3}\ \text{mol CO} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{7{,}32\cdot10^{-3}\ \text{mol CO}}{2{,}13\cdot10^{-3}\ \text{mol Ni}} = 3{,}44$$

como la relación molar es menor que 4 quiere decir que queda Ni sin reaccionar por lo que el CO es el reactivo limitante que determina la cantidad de $Ni(CO)_4$ que se obtiene.

Relacionando Co con $Ni(CO)_4$:

$$7{,}32\cdot10^{-3}\ \text{mol CO} \cdot \frac{1\ \text{mol Ni(CO)}_4}{4\ \text{mol CO}} \cdot \frac{170{,}7\ \text{g Ni(CO)}_4}{1\ \text{mol Ni(CO)}_4} = 0{,}312\ \text{g Ni(CO)}_4$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de descomposición del $Ni(CO)_4$es:

$$Ni(CO)_4\ (g) \rightarrow Ni(s) + 4\ CO(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = 4\ \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(Ni(CO)_4) =$$

$$= \left(4 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1 \text{ mol Ni(CO)}_4 \cdot \frac{-602{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol Ni(CO)}_4}\right) = 160{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del Ni(s) ya que por convenio este valor es nulo.

c) La ecuación química ajustada correspondiente al equilibrio de descomposición del $Ni(CO)_4$es:

$$Ni(CO)_4 \text{ (g)} \leftrightarrows Ni(s) + 4 \text{ CO(g)}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$Ni(CO)_4$	CO
n_{inicial}	0,010	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$4\,x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}010 - x$	$4\,x$

A partir de la cantidad de $Ni(CO)_4$ en el equilibrio so obtiene el número de moles transformados:

$$1{,}46 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni(CO)}_4 = (0{,}010 - x) \text{ mol Ni(CO)}_4 \quad \rightarrow \quad x = 8{,}54 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni(CO)}_4$$

La cantidad de moles formados de CO es:

$$4 \cdot (8{,}54 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}) = 3{,}42 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]^4}{[Ni(CO)_4]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen $V = 1{,}000$ L no afecta al valor de la constante K_c, este es:

$$K_c = \frac{(3{,}42 \cdot 10^{-2})^4}{1{,}46 \cdot 10^{-3}} = 9{,}37 \cdot 10^{-4}$$

Otra forma de resolver este apartado es calcular las presiones parciales en el equilibrio y el valor de la constante K_c.

Considerando comportamiento ideal, las presiones en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{CO} = \frac{(3{,}42 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}000 \text{ L}} = 1{,}05 \text{ atm}$$

$$p_{Ni(CO)_4} = \frac{(1{,}46 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni(CO)}_4) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}000 \text{ L}} = 0{,}0447 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^4}{p_{Ni(CO)_4}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1{,}05)^4}{0{,}0447} = 27{,}2$$

d) Relacionando el número de moles transformados de $Ni(CO)_4$ con la entalpía de la reacción:

$$8{,}54 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni(CO)}_4 \cdot \frac{160{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol Ni(CO)}_4} = 1{,}37 \text{ kJ}$$

e) La expresión que permite calcular $\Delta G°$ a partir del valor de K es:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

El valor de la energía de Gibbs a 100 °C es:

$$\Delta G° = -(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(100+273{,}15)\ \text{K}\cdot\ln(9{,}37\cdot10^{-4}) = 21{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

f) La relación entre $\Delta G°$ y $\Delta S°$ viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

El valor de $\Delta S°$ es:

$$\Delta S° = \frac{(160{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) - (26{,}1\ \text{kJ mol}^{-1})}{(100+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 372\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El signo es positivo ya que aumenta el desorden al existir más moles de gas en los productos que los reactivos.

7.145. Una cierta cantidad de NOCl se introduce en un matraz a 200 °C. En el equilibrio:

$$2\ \text{NOCl(g)} \leftrightarrows 2\ \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$$

la presión total es de 1,00 atm y la presión parcial del NOCl es 0,640 atm.
a) Calcule la constante de equilibrio K_p.
b) La constante de equilibrio aumenta en un 2,00 % por grado de temperatura alrededor de los 200 °C, calcule $\Delta H°$ para la reacción en equilibrio.
c) Suponiendo que K_p a 200 °C es 0,100; calcule la presión a la que el grado de disociación será 0,200.

(Extremadura 2016)

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de NO en el equilibrio es el doble que la de Cl_2 por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{total}} &= p_{\text{NO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{NOCl}} \\ p_{\text{NO}} &= 2\,p_{\text{Cl}_2} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p_{\text{total}} = p_{\text{NOCl}} - 3\,p_{\text{Cl}_2}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{total}} - p_{\text{NOCl}}}{3} = \frac{(1{,}00 - 0{,}640)\ \text{atm}}{3} = 0{,}120\ \text{atm}$$

$$p_{\text{NO}} = 2\cdot(0{,}120\ \text{atm}) = 0{,}240\ \text{atm}$$

La expresión de la la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})^2\,(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{NOCl}})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}240)^2\cdot(0{,}120)}{(0{,}640)^2} = 1{,}69\cdot10^{-2}$$

b) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si la constante K_p aumenta un 2,00 % por grado, el valor de $\Delta H°$ es:

$$\ln\left(\frac{1{,}02\cdot1{,}69\cdot10^{-2}}{1{,}69\cdot10^{-2}}\right) = \frac{\Delta H°}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(200+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(201+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 54{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$, por tanto, se trata de un proceso endotérmico.

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	½ $n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	½ $n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + ½\, n\alpha = n(1 + ½\alpha)$		

Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$K_p = \frac{(p\, y_{NO})^2\, (p\, y_{Cl_2})}{(p\, y_{NO})^2} = \frac{\left(p\dfrac{n\alpha}{n(1+½\alpha)}\right)^2 \left(p\dfrac{½n\alpha}{n(1+½\alpha)}\right)}{\left(p\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1+½\alpha)}\right)^2} = p\,\frac{0{,}5\ \alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(1+½\alpha)}$$

Suponiendo que $K_p = 0{,}100$; el valor de la presión en el equilibrio cuando $\alpha = 0{,}200$ es:

$$p = 0{,}100 \cdot \frac{(1-0{,}200)^2 \cdot [(1+(0{,}5\cdot 0{,}200)]}{0{,}5 \cdot 0{,}200^3} = 17{,}6 \text{ atm}$$

7.146. El carbamato de amonio se descompone según la ecuación no ajustada:

$NH_2CO_2NH_4(s) \leftrightarrows 2\, NH_3(g) + CO_2(g)$

En un recipiente de 5,00 L se introducen 25,0 g y se calienta a 308 K hasta que se alcance el equilibrio. Sabiendo que $K_p = 1{,}83\cdot 10^{-3}$ (atm^3) a dicha temperatura, calcule:

a) La presión total de los gases.

b) La masa de carbamato de amonio que queda en el recipiente.

(Extremadura 2017)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición del carbamato de amonio es:

$$NH_2CO_2NH_4(s) \leftrightarrows 2\, NH_3(g) + CO_2(g)$$

Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de NH_3 en el equilibrio es el doble que la de CO_2 por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{total} &= p_{NH_3} + p_{CO_2} \\ p_{NH_3} &= 2\, p_{CO_2} = 2\, p \end{aligned}\right\} \quad \rightarrow \quad p_{total} = 3\, p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})^2\, (p_{CO_2})$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$1{,}83\cdot 10^{-3} = (2\, p)^2 \cdot p \quad \rightarrow \quad p = 0{,}0771 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla gasesosa es:

$$p_{total} = 3 \cdot (0{,}0771 \text{ atm}) = 0{,}231 \text{ atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, a presión parcial obtenida permite calculr la cantidad de $NH_2CO_2NH_4$ descompuesto:

$$n = \frac{0{,}0771 \text{ atm} \cdot 5{,}00 \text{ L}}{(0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 308 \text{ K}} = 0{,}0153 \text{ mol } CO_2$$

La masa de $NH_2CO_2NH_4$ que se descompone es:

$$0{,}0153\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{78{,}0\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1\ \text{mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} = 1{,}19\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$$

La masa de $NH_2CO_2NH_4$ que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$25{,}0\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4\ \text{(inicial)} - 1{,}19\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4\ \text{(transformado)} = 23{,}8\ \text{g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4\ \text{(equilibrio)}$$

7.147. El tetraóxido de dinitrógeno se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:

$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$

a) A la temperatura de 25,0 °C, ¿se trata de un proceso espontáneo? ¿Se trata de un proceso endotérmico?
b) Calcule las constantes de equilibrio K_p y K_c, a 25 °C. ¿Hacia dónde se encuentra desplazado el equilibrio?
c) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 3,00 mol de tetraóxido de dinitrógeno, calcule el valor de las presiones parciales de reactivo y producto cuando se alcanza el equilibrio a 25,0 °C.
d) Si se añade un catalizador a la reacción anterior, ¿ejercerá algún efecto sobre el equilibrio? Explique brevemente la respuesta.

Datos.

Compuesto	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
$N_2O_4(g)$	9,16	304,29
$NO_2(g)$	33,28	240,06

(Sevilla 2017)

a) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H° = 2\, \Delta_f H°(NO_2) - \Delta_f H°(N_2O_4) =$$

$$= \left(2\ \text{mol NO}_2 \cdot \frac{33{,}28\ \text{kJ}}{\text{mol NO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{9{,}16\ \text{kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4}\right) = 57{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso endotérmico ya que $\Delta H° > 0$.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S° = 2\, S°(NO_2) - S°(N_2O_4) =$$

$$= \left(2\ \text{mol NO}_2 \cdot \frac{240{,}06\ \text{J}}{\text{K mol NO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{304{,}29\ \text{J}}{\text{K mol N}_2\text{O}_4}\right) = 175{,}83\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (57{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(175{,}83\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = 5{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 25,0 °C ya que el valor de $\Delta G° > 0$. En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

b) La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante K_p a 25 °C es:

$$K_{p\ (25\ °C)} = \exp\left(-\frac{5{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}133$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c a 25,0 °C es:

$$K_c = 0{,}133\cdot[0{,}082\cdot(25{,}0+273{,}15)]^{-2} = 5{,}44\cdot10^{-3}$$

Como el valor de las constantes de equilibrio es menor que 1 quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de N_2O_4.

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	3,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	3,00 – x	$2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Sustituyendo en esta expresión y teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, se obtiene la cantidad transformada:

$$5{,}44\cdot10^{-3} = \frac{(2x)^2}{3{,}00-x} \qquad \rightarrow \qquad x = 6{,}32\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas se:

$$p_{NO_2} = \frac{(2\cdot6{,}32\cdot10^{-2})\ \text{mol}\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 3{,}09\ \text{atm}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{(3{,}00-6{,}32\cdot10^{-2})\ \text{mol}\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 71{,}8\ \text{atm}$$

d) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio.

7.148. Uno de los combustibles alternativos al uso de los combustibles fósiles de mayor relevancia es el dihidrógeno. Sin embargo, el coste de la producción o los problemas inherentes a su almacenamiento, son dos dificultades importantes para avanzar en la denominada economía del dihidrógeno.
Un método tradicional para obtener dihidrógeno a escala industrial es la reacción de metano con vapor de agua sobrecalentada a 1.100 K para formar dihidrógeno y monóxido de carbono, una reacción química llamada reformado del vapor.
a) Escriba la ecuación química ajustada para el reformado de vapor del metano.
b) La K_p de la reacción de reformado a 1.100 K es 28,6. Se hacen reaccionar en un reactor 1,0 kmol de metano y 1,0 kmol de agua a 1.100 K. La presión inicial del reactor es 1,60 atm. Calcule el porcentaje de conversión del metano cuando el sistema alcance el equilibrio químico.
c) Calcule la presión total que tendría el reactor en las condiciones anteriores.

(Valencia 2017)

a) La ecuación química ajustada correspondiente al equilibrio de reformado del vapor de metano es:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + 3\,H_2(g)$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2})^3}{(p_{CH_4})\,(p_{H_2O})}$$

Como las cantidades iniciales de CH_4 y H_2O son iguales, suponiendo comportamiento ideal, sus presiones parciales también lo serán, así que de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{inicial} &= p_{CH_4} + p_{H_2O} \\ p_{CH_4} &= p_{H_2O} = p \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad p = \frac{p_{inicial}}{2} = \frac{1{,}60\text{ atm}}{2} = 0{,}800\text{ atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CH_4	H_2O	CO	H_2
$p_{inicial}$	0,800	0,800	—	—
$p_{transformado}$	p	p	—	—
$p_{formado}$	—	—	p	$3\,p$
$p_{equilibrio}$	$0{,}800 - p$	$0{,}800 - p$	p	$3\,p$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p:

$$28{,}6 = \frac{p \cdot (3\,p)^3}{(0{,}800 - p)^2} \quad \rightarrow \quad 28{,}6 = \frac{27\,p^4}{(0{,}800 - p)^2}$$

Sacando raíz cuadrada, esta expresión se simplifica y se obtiene la presión correspondiente a la cantidad de CH_4 que se convierte en H_2:

$$1{,}03 = \frac{p^2}{0{,}800 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}528\text{ atm}$$

La conversión de CH_4 expresada como porcentaje es:

$$\xi = \frac{0{,}528\text{ atm (convertido)}}{0{,}800\text{ atm (inicial)}} \cdot 100 = 66{,}0\ \%$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la presión total de la mezcla en equilibrio es:

$$p_{total} = p_{CH_4} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{H_2}$$

Sustituyendo los valores obtenidos en la tabla:

$$p_{total} = (0{,}800 - p) + (0{,}800 - p) + p + 3\,p = (1{,}60 + 2\,p)\text{ atm}$$

El valor de la presión de la mezcla en equilibrio es

$$p_{total} = (1{,}60 + 2 \cdot 0{,}528)\text{ atm} = 2{,}66\text{ atm}$$

7.149. Se tratan 22,36 g de hierro puro con 2,00 L de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, 0,300 M, produciéndose la reacción:

$$Fe(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

El hidrógeno producido se introduce en un recipiente de 2,00 L que contiene 0,200 mol de amoniaco, $NH_3(g)$, y 0,100 mol de nitrógeno, $N_2(g)$. Se calienta la mezcla gaseosa hasta 400 °C, estableciéndose el equilibrio:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g)$$

con una $\Delta H° = -45{,}98$ kJ mol^{-1}, alcanzándose una presión total en el equilibrio de 20,0 atm. Calcule:

a) Las constantes K_c y K_p para el equilibrio citado a 400 °C.

b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio.

c) Si las condiciones reales en el proceso industrial son de 500 °C, una presión de 300 atm, un catalizador de óxidos metálicos y extrayendo el amoniaco producido. Justifique la elección de estas condiciones experimentales.

(Asturias 2017)

a) Al disponer de cantidades de los dos reactivos alguno estará en exceso, por lo que se debe determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{r} 22{,}36\ \text{g Fe} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Fe}}{55{,}8\ \text{g Fe}} = 0{,}400\ \text{mol Fe} \\[2ex] 2{,}00\ \text{L HCl 0,300 M} \cdot \dfrac{0{,}300\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,300 M}} = 0{,}600\ \text{mol HCl} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{0{,}600\ \text{mol HCl}}{0{,}400\ \text{mol Fe}} = 1{,}50$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda Fe sin reaccionar por lo que el HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de H_2 que se obtiene.

Relacionando Fe con H_2:

$$0{,}600\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol HCl}} = 0{,}300\ \text{mol H}_2$$

Como existen cantidades de todas las especies y se desconoce el valor de la constante de equilibrio es preciso determinar el sentido en el que se desplaza el equilibrio al añadir H_2 a la mezcla gaseosa. Esto se puede hacer a partir de la presión inicial de la mezcla gaseosa.

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa es:

$$p = \frac{(0{,}200 + 0{,}100 + 0{,}300)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 16{,}6\ \text{atm}$$

Como la presión de equilibrio es de 20,0 atm, esto nos indica que el proceso ha aumentado el número de moles iniciales por lo que se ha desplazado hacia la izquierda.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2	H_2	NH_3
n_{inicial}	0,100	0,300	0,200
$n_{\text{transformado}}$	—	—	$2x$
n_{formado}	x	$3x$	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}100 + x$	$0{,}300 + 3x$	$0{,}200 - 2x$
n_{total}	$(0{,}100 + x) + (0{,}300 + 3x) + (0{,}200 - 2x) = (0{,}600 + 2x)$		

A partir de la presión de la mezcla en equilibrio se obtiene la cantidad que se ha transformado. Considerando comportamiento ideal:

$$20{,}0\ \text{atm} = \frac{(0{,}600 + 2x)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}}$$

Se obtiene, $x = 0{,}0624$ mol.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}200 - 2 \cdot 0{,}0624}{2{,}00}\right)^2}{\left(\frac{0{,}100 + 0{,}0624}{2{,}00}\right) \cdot \left(\frac{0{,}300 + 3 \cdot 0{,}0624}{2{,}00}\right)^3} = 1{,}20$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 4 = –2

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante K_p a 400 °C es:

$$K_p = 1{,}20 \cdot [0{,}082 \cdot (400 + 273{,}15)]^{-2} = 3{,}94 \cdot 10^{-4}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = \frac{(0{,}200 - 2 \cdot 0{,}0624)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 2{,}08\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = \frac{(0{,}100 + 0{,}0624)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 4{,}48\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = \frac{(0{,}300 + 3 \cdot 0{,}0624)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 13{,}5\ \text{atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Presión elevada (300 atm). Puesto que la reacción transcurre con disminución del número total de moles, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, a una presión alta el equilibro se desplaza hacia donde haya menor número de moles ya que este desplazamiento traería consigo una disminución de la presión. El uso de una presión elevada favorece la formación de amoniaco.

▪ Temperatura elevada (500 °C). La reacción es exotérmica luego, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, una temperatura elevada desplazaría el equilibrio hacia la izquierda, luego no sería coherente. El uso de esta temperatura elevada será debido a aspectos cinéticos ya que a baja temperatura la reacción será tan lenta que no se producirá apenas amoniaco en un tiempo apreciable (a 25 °C la conversión es prácticamente cero).

▪ Uso de un catalizador. Favorecerá la cinética del proceso al producirse la reacción por otro mecanismo distinto con menor energía de activación.

▪ Extracción del amoniaco producido. Al disminuir la cantidad de amoniaco, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha para reponer el amoniaco extraído.

7.150. Para el proceso representado por la ecuación:

$$I_2(g) \leftrightarrows 2\ I(g)$$

La constante de equilibrio K_p toma el valor 0,118 a 1.273 K.
En un reactor en el que se ha establecido el equilibrio químico anterior a la temperatura citada se observa que la presión total de la mezcla de gases es 9,86 atm.
a) ¿Cuál es la presión parcial del yodo molecular.
b) Calcule la fracción molar del yodo atómico.
c) Determine la composición volumétrica de la mezcla de gases.

(Castilla y León 2017)

a) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{I_2} + p_I$$

Sustituyendo se obtiene que:

$$9{,}86\ \text{atm} = p_{I_2} + p_I \qquad \rightarrow \qquad p_I = 9{,}86 - p_{I_2}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_I)^2}{p_{I_2}}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene que el valor de p_{I_2} es:

$$0{,}118 = \frac{(9{,}86 - p_{I_2})^2}{p_{I_2}} \qquad \rightarrow \qquad p_{I_2} = 8{,}84\ \text{atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede escribir que:

$$p_I = p\ y_I$$

El valor de la fracción molar del yodo atómico es:

$$y_I = \frac{(9{,}86 - 8{,}84)\ \text{atm}}{9{,}86\ \text{atm}} = 0{,}103$$

c) Para cualquier mezcla binaria gaseosa se cumple que:

$$y_{I_2} + y_I = 1$$

El valor de la fracción molar del yodo molecular es:

$$y_{I_2} = 1 - 0{,}103 = 0{,}897$$

A partir de las fracciones molares se obtiene que la composición volumétrica de la mezcla es 0,897 % I_2 y 10,3 % I.

7.151. Se hace el vacío en un recipiente de 4,0 L y se introducen en él 2,0 mol de NOCl(g), 2,0 mol de NO(g) y 1,0 mol de Cl_2(g). Después se calienta la mezcla a 300 °C y se alcanza el siguiente equilibrio:

$$2\ NOCl(g) \leftrightarrows 2\ NO(g) + Cl_2(g)$$

En el equilibrio, el número total de moles gaseosos ha disminuido un 15 %.
a) Nombre todas las especies químicas presentes en el equilibrio.
b) Calcule el valor de K_c para la reacción en equilibrio a 300 °C.
c) ¿Cuál es el átomo central en la molécula NOCl? ¿Cuál es su forma geométrica?

(Castilla y León 2018)

a) Las especies implicadas en el equilibrio son: cloruro de nitrosilo, NOCl; monóxido de nitrógeno, NO y dicloro, Cl_2.

b) Si al alcanzarse el equilibrio el número total de moles gaseosos ha disminuido un 15 % quiere decir la reacción se ha desplazado en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas, en este caso, hacia la formación NOCl.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl_2
n_{inicial}	2,0	2,0	1,0
$n_{\text{transformado}}$	—	$2x$	x
n_{formado}	$2x$	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$2{,}0 + 2x$	$2{,}0 - 2x$	$1{,}0 - x$
n_{total}	$(2{,}0 + 2x) + (2{,}0 - 2x) + (1{,}0 - x) = = 5{,}0 - x$		

Si la cantidad total de moles en el equilibrio ha disminuido un 15 % del valor inicial quiere decir que ahora queda un 85 % de esa cantidad, lo que permite calcular las cantidades en el equilibrio:

$$5{,}0 - x = 5{,}0 \text{ mol (inicial)} \cdot \frac{85 \text{ mol (equilibrio)}}{100 \text{ mol (inicial)}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}75 \text{ mol}$$

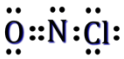
La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[Cl_2]\,[NO]^2}{[NOCl]^2} = \frac{(n_{Cl_2}/V)\,(n_{NO}/V)^2}{(n_{NOCl}/V)^2} = \frac{(n_{Cl_2})\,(n_{NO})^2}{(n_{NOCl})^2} \cdot \frac{1}{V}$$

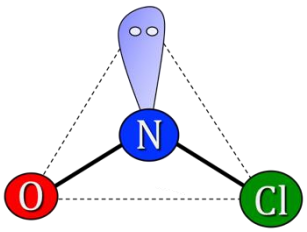
El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(1{,}0 - 0{,}75) \cdot (2{,}0 - 2 \cdot 0{,}75)^2}{(2{,}0 + 2 \cdot 0{,}75)^2} \cdot \frac{1}{4{,}0} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$$

c) La estructura de Lewis de la molécula de cloruro de nitrosilo es



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NOCl es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central, que en este caso es el de nitrógeno por ser de los tres el elemento menos electronegativo, se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.



7.152. En un recipiente cerrado se introducen 0,100 mol de la sustancia A y 0,0500 mol de la sustancia B. Cuando la temperatura alcanza 350 K y la presión 2,00 atm, se produce el siguiente equilibrio:

$2\,A(g) \leftrightarrows B(g) + 2\,C(g) \qquad \Delta H < 0$

Si en el equilibrio la fracción molar de la sustancia C es 0,300. Determine:

a) K_p y K_c.

b) El grado de disociación en %.

c) ¿Cómo evoluciona el equilibrio al disminuir la temperatura? ¿Y el grado de disociación?

(Extremadura 2018)

a) La tabla de moles en el equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	0,100	0,0500	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
n_{formado}	—	x	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}100 - x$	$0{,}0500 + x$	$2x$
n_{total}	$(0{,}100 - 2x) + (0{,}0500 + x) + 2x = (0{,}150 + x)$		

La fracción molar de C en el equilibrio permite calcular el número de moles de A transformados:

$$y_C = \frac{2x}{0{,}150 + x}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$0{,}300 = \frac{2x}{0{,}150 + x} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0265 \text{ mol}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), se obtiene los valores:

$$p_C = p\, y_C = 2{,}00 \text{ atm} \cdot 0{,}300 = 0{,}600 \text{ atm}$$

$$p_B = p \cdot \frac{0{,}0500 + x}{0{,}150 + x} = 2{,}00 \text{ atm} \cdot \frac{0{,}0500 + 0{,}0265}{0{,}150 + 0{,}0265} = 0{,}867 \text{ atm}$$

$$p_A = p \cdot \frac{0{,}100 - 2x}{0{,}150 + x} = 2{,}00 \text{ atm} \cdot \frac{0{,}100 - (2 \cdot 0{,}0265)}{0{,}150 + 0{,}0265} = 0{,}533 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_B)\,(p_C)^2}{(p_A)^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}867 \cdot (0{,}600)^2}{(0{,}533)^2} = 1{,}10$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= (2 + 1) - 2 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (1{,}10) \cdot [0{,}082 \cdot 350]^{-1} = 0{,}0384$$

b) La cantidad de C en el equilibrio permite calcular el grado de disociación de A:

$$\alpha = \frac{n_{\text{formado}}}{n_{\text{inicial}}} = \frac{2x}{0{,}100} = \frac{(2 \cdot 0{,}0265) \text{ mol}}{0{,}100 \text{ mol}} = 0{,}530 \rightarrow 53{,}0\ \%$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, se desplaza hacia la derecha, lo que provoca que aumente el grado de disociación de A.

7.152. Una de las primeras sustancias químicas que se utilizó como combustible para cohetes espaciales fue el N_2O_4. Para estudiar el comportamiento de esta especie, se introduce en un reactor una determinada cantidad de $N_2O_4(g)$ que se disocia según la ecuación:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\,NO_2(g)$$

Una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de NO_2 y N_2O_4 son 1,60 atm y 0,580 atm, respectivamente.

a) Calcule la fracción molar de cada componente y el valor de la constante de equilibrio K_p.

En un determinado momento, se duplica el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

b) Calcule las presiones parciales de los gases cuando el equilibrio se vuelve a restablecer.

c) Calcule las nuevas fracciones molares de cada componente.

(Valencia 2018)

a) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2}$$

Sustituyendo se obtiene que:

$$p = p_{\text{total}} = (0{,}580 + 1{,}60)\ \text{atm} = 2{,}18\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede escribir que:

$$p_{NO_2} = p\ y_{NO_2}$$

El valor de la fracción molar del NO_2 es:

$$y_{NO_2} = \frac{1{,}60\ \text{atm}}{2{,}18\ \text{atm}} = 0{,}734$$

Como para cualquier mezcla binaria gaseosa se cumple que:

$$y_{NO_2} + y_{N_2O_4} = 1$$

El valor de la fracción molar del N_2O_4 es:

$$y_{N_2O_4} = 1 - 0{,}734 = 0{,}266$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1{,}60)^2}{0{,}580} = 4{,}41$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se reduce a la mitad. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

Si las presiones anteriores se han reducido a la mitad, la tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
p_{inicial}	0,290	0,800
$p_{\text{transformado}}$	x	—
p_{formado}	—	$2x$
$p_{\text{equilibrio}}$	$0{,}290 - x$	$0{,}800 + 2x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p:

$$4{,}41 = \frac{(0{,}800 + 2x)^2}{(0290 - x)} \qquad \text{se obtiene} \qquad x = 8{,}06 \cdot 10^{-2}\ \text{atm}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NO_2} = (0{,}800 + 2 \cdot 8{,}06 \cdot 10^{-2})\ \text{atm} = 0{,}961\ \text{atm}$$

$$p_{N_2O_4} = (0{,}290 - 8{,}06 \cdot 10^{-2})\ \text{atm} = 0{,}209\ \text{atm}$$

c) Los valores de las nuevas fracciones molares son:

$$y_{NO_2} = \frac{0{,}961 \text{ atm}}{(0{,}961 + 0{,}209) \text{ atm}} = 0{,}821$$

El valor de la fracción molar del N_2O_4 es:

$$y_{N_2O_4} = 1 - 0{,}821 = 0{,}179$$

7.153. Once años después de la primera muerte, la Audiencia de Alicante hizo pública la sentencia por el denominado síndrome Ardystil, una gravísima afección pulmonar por inhalación de productos químicos que en 1992 causó la muerte de seis trabajadores y un centenar de afectados en ocho fábricas de aerografía textil de Alicante.

La sentencia, tras resaltar los nulos conocimientos químicos para manipular esos productos de los empleados, dueños y encargados de las industrias, asegura que las condiciones laborales (falta de higiene y de medidas preventivas de seguridad tanto generales como particulares) y el uso continuado de las mezclas producían reacciones químicas que liberaban al ambiente tricloroetano, decano, xileno y fosgeno, "y algún compuesto químico que no ha podido llegar a ser conocido", precisa el texto. "Todo ello afectaba seriamente a los pulmones y en grado sumo el fosgeno".

a) Calcule el valor de la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción de síntesis del fosgeno, $COCl_2$, a 850 °C:

$$C(s) + CO_2(g) + 2\,Cl_2(g) \leftrightarrows 2\,COCl_2(g)$$

Conociendo que a esa temperatura:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2CO(g) \quad K_{p_1} = 1{,}3\cdot10^{14}$$

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g) \quad K_{p_2} = 1{,}7\cdot10^{2}$$

b) El fosgeno se disocia a una temperatura de 600 °C según la reacción:

$$COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule el valor de K_p cuando la presión de equilibrio es de 1,0 atm y el grado de disociación es del 41 %.

c) La constante de equilibrio K_c para la descomposición del fosgeno, $COCl_2$, es $4{,}63\cdot10^{-3}$ a 527 °C. Calcule la presión parcial en el equilibrio de cada uno de los componentes, Cl_2, CO y $COCl_2$, sabiendo que la presión total en el equilibrio es de 5,4 atm.

d) En un recipiente de 500 mL de capacidad se introducen 0,17 g de $COCl_2(g)$, 0,10 g de $Cl_2(g)$ y 0,040 g de CO(g) a 527 °C, ¿qué conclusión se puede extraer acerca del sentido de la reacción bajo estas condiciones?

(Galicia 2018)

a) La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2}$$

La expresión de la constante K_p de cada una de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 1{,}3\cdot10^{14} \qquad K_{p_2} = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})} = 1{,}7\cdot10^{2}$$

Como se observa, el valor de p_{CO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por lo tanto, despejando dicho valor en K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene:

$$\left.\begin{aligned} (p_{CO})^2 &= K_{p_1}\,(p_{CO_2}) \\ (p_{CO})^2 &= (K_{p_2})^2\,\frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{Cl_2})^2} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2} = K_p$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene el valor de la constante K_p:

$$K_p = \frac{1{,}3\cdot10^{14}}{(1{,}7\cdot10^{2})^2} = 4{,}5\cdot10^{9}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	$COCl_2$	CO	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{CO})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{COCl_2})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1{,}0 \cdot \frac{(0{,}41)^2}{1-(0{,}41)^2} = 0{,}20$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (4{,}63\cdot10^{-3}) \cdot [0{,}082 \cdot (527 + 273{,}15)] = 0{,}304$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene el valor del grado de disociación en esas condiciones:

$$0{,}304 = 5{,}4 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}23$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{CO} = 5{,}4\text{ atm} \cdot \frac{0{,}23}{1+0{,}23} = 1{,}0\text{ atm}$$

$$p_{COCl_2} = 5{,}4\text{ atm} \cdot \frac{1-0{,}23}{1+0{,}23} = 3{,}4\text{ atm}$$

d) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio:

$$[Cl_2]_0 = \frac{0{,}10\text{ g }Cl_2}{500\text{ mL}} \cdot \frac{1\text{ mol }Cl_2}{71{,}0\text{ g }Cl_2} \cdot \frac{10^3\text{ mL}}{1\text{ L}} = 2{,}8\cdot10^{-3}\text{ M}$$

$$[CO]_0 = \frac{0{,}040\text{ g CO}}{500\text{ mL}} \cdot \frac{1\text{ mol CO}}{28{,}0\text{ g CO}} \cdot \frac{10^3\text{ mL}}{1\text{ L}} = 2{,}8\cdot10^{-3}\text{ M}$$

$$[COCl_2]_0 = \frac{0{,}17\text{ g }COCl_2}{500\text{ mL}} \cdot \frac{1\text{ mol }COCl_2}{99{,}0\text{ g }COCl_2} \cdot \frac{10^3\text{ mL}}{1\text{ L}} = 3{,}4\cdot10^{-3}\text{ M}$$

es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO]_0\,[Cl_2]_0}{[COCl_2]_0} = \frac{(2{,}8\cdot10^{-3})\cdot(2{,}8\cdot10^{-3})}{(3{,}4\cdot10^{-3})} = 2{,}3\cdot10^{-3}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse mayor hasta igualarse a K_c, para ello, debe aumentar el numerador y debe disminuir el denominador, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de Cl_2 y CO.

(El apartado a) ha sido propuesto en Valencia 2002 y el apartado b) en Canarias 2004 y en Galicia 2014 con otro valor del grado de disociación).

7.154. El NH_3, uno de los compuestos inorgánicos más ampliamente conocidos, se puede sintetizar mediante el proceso Haber-Bosch. Esta metodología, que fue patentada inicialmente por el químico alemán Fritz Haber, fue comercializada ya en 1910 por Carl Bosch, el cual consiguió ampliar el rango de patentes trabajando para la compañía BASF. El proceso Haber-Bosch puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \leftrightarrows 2\,NH_3(g)$$

En un reactor cerrado y rígido a 723 K, se introduce N_2 hasta alcanzar una presión parcial de 2,00 atm. De igual manera se procede con el H_2 hasta llegar una presión parcial de 4,00 atm. A partir de ese momento se produce la reacción, pero de forma incompleta, por lo que al final existe en el reactor una mezcla de los tres gases con una presión total de 3,49 atm.

a) Determine la composición (fracción molar) de la mezcla final.

b) Determine la K_p y la K_c del proceso.

c) Si una vez alcanzado el equilibrio se introduce en el reactor cierta cantidad de He (g), ¿afectará la presencia de este gas inerte la condición de equilibrio del sistema? Razone su respuesta.

(Murcia 2018)

a) La tabla de presiones en el equilibrio es:

	N_2	H_2	NH_3
$p_{inicial}$	2,00	2,00	—
$p_{transformado}$	p	$3p$	—
$p_{formado}$	—	—	$2p$
$p_{equilibrio}$	$2{,}00 - p$	$2{,}00 - 3p$	$2p$
p_{total}	$(2{,}00 - p) + (2{,}00 - 3p) + (2p) = (4{,}00 - 2p)$		

A partir de la presión de la mezcla en equilibrio se obtiene la cantidad que se ha transformado:

$$(4{,}00 - 2p)\ \text{atm} = 3{,}49\ \text{atm} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}255\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\,y_i$$

la composición de la mezcla en equilibrio expresada como fracción molar es:

$$y_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{p_{total}} = \frac{(2{,}00 - 0{,}255)\ \text{atm}}{3{,}49\ \text{atm}} = 0{,}500 \qquad y_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p_{total}} = \frac{(2{,}00 - 3\cdot0{,}255)\ \text{atm}}{3{,}49\ \text{atm}} = 0{,}354$$

$$y_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{p_{total}} = \frac{(2\cdot0{,}255)\ \text{atm}}{3{,}49\ \text{atm}} = 0{,}146$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{p_{N_2}\cdot(p_{H_2})^3}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0{,}510)^2}{(1{,}745)\cdot(1{,}235)^3} = 6{,}62\cdot10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 4 = -2$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-(-2)}$

El valor de la constante K_c a 723 K es:

$$K_c = (6{,}62\cdot10^{-2})\cdot(0{,}082\cdot723)^2 = 233$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Suponiendo que el He (gas inerte) se añade al equilibrio a volumen constante, el cambio producido es un aumento de la presión total del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio por lo que el valor de la constante K_p no cambia y el equilibrio no se altera.

7.156. Se quiere estudiar la cinética de la reacción de dimerización del óxido de nitrógeno(IV) en tetraóxido de dinitrógeno:

$$2\,NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$$

Para ello se ha determinado la velocidad de reacción para diversas concentraciones iniciales de óxido de nitrógeno(IV); los resultados están recogidos en la tabla 1:

Tabla 1

Experiencia	$c_{inicial}$ (M)	v (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,0300	$8{,}82\cdot10^3$
2	0,0450	$1{,}98\cdot10^4$
3	0,0675	$4{,}46\cdot10^4$

a) Determine el orden de reacción del proceso, así como la constante de velocidad.

Los valores termodinámicos para las especies implicadas son los recogidos en la tabla 2:

Tabla 2

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
NO_2	33,97	240,17
N_2O_4	11,11	304,45

b) Calcule la $\Delta_r G°$(298 K) y discuta la espontaneidad del proceso en función de la temperatura (suponga que $\Delta_f H°$ y $\Delta_r S°$ no varían con la temperatura).

c) Entre la energía de Gibbs y la constante de equilibrio existe la relación:

$$\Delta_r G° = -RT\ln K_p$$

Teniendo en cuenta esta relación, calcule la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio cuando a 298,15 K y 1,00 atm de presión, se introduce en un matraz de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 1,00 mol de cada una de las dos sustancias que intervienen en la reacción.

(Nota. Si no pudo hallar $\Delta_r G°$ en el apartado anterior, suponga que vale –4,4 kJ mol^{-1}).

(Asturias 2018)

a) La ecuación de velocidad es:

$$v = k[NO_2]^a$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 3:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{4{,}46\cdot 10^4 \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}}{1{,}98\cdot 10^4 \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}0675 \text{ M})^a}{k\ (0{,}0450 \text{ M})^a} \quad \rightarrow \quad 1{,}5^a = 2{,}25 \quad \rightarrow \quad a = 2$$

Se obtiene que el orden de la reacción es 2.

El valor de la constante de velocidad puede determinarse a partir de la expresión de la ley de velocidad obtenida:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{4{,}46\cdot 10^4 \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}}{(0{,}0675 \text{ mol L}^{-1})^2} = 9{,}79\cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Operando con otros experimentos se obtiene el mismo orden de reacción y valores similares de la constante de velocidad.

b) La espontaneidad de un proceso viene determinada por su valor de $\Delta G°$, que se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_\text{p}\ \Delta_\text{f}H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\ \Delta_\text{f}H°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H° = \Delta_\text{f}H°(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\ \Delta_\text{f}H°(\text{NO}_2) =$$

$$= \left(1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{11{,}11 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4}\right) - \left(2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{33{,}97 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2}\right) = -56{,}83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_\text{p}\ S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\ S°(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S° = S°(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\ S°(\text{NO}_2) =$$

$$= \left(1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{304{,}45 \text{ J}}{\text{K mol N}_2\text{O}_4}\right) - \left(2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{240{,}17 \text{ J}}{\text{K mol NO}_2}\right) = -175{,}89 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

El valor que se obtiene de la energía de Gibbs a 298 K es:

$$\Delta G° = (-56{,}83 \text{ kJ mol}^{-1}) - \left(298 \text{ K} \cdot (-175{,}89 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}\right) = -4{,}41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$ se trata de un proceso espontáneo a 298 K.

Para estudiar la dependencia con la temperatura consideraremos que en el equilibrio $\Delta G = 0$, con lo que se cumplirá que, $\Delta H° - T\Delta S° = 0$. Suponiendo que los valores de $\Delta_\text{f}H°$ y $S°$ no varían con la temperatura, sustituyendo en esta expresión se obtiene la temperatura a la que la reacción se encuentra en equilibrio:

$$T = \frac{-56{,}83 \text{ kJ mol}^{-1}}{-175{,}89 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 323{,}1 \text{ K}$$

Por tanto, se cumple que $\begin{cases} T > 323{,}1 \text{ K} \rightarrow \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ T < 323{,}1 \text{ K} \rightarrow \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$

c) Sustituyendo en la expresión dada se obtiene que el valor de la constante de equilibrio K_p a 298 K es:

$$\ln K_\text{p} = -\frac{-4{,}41 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\cdot 10^{-3} \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}} = 1{,}78 \quad \rightarrow \quad K_\text{p} = 5{,}93$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_\text{p} = K_\text{c}\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq. reactivos gas = 1 – 2 = –1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 5{,}93 \cdot (0{,}082 \cdot 298) = 145$$

La expresión del cociente de reacción, Q_c, se calcula con las concentraciones iniciales y teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, su valor es:

$$Q_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{1^2} = 1$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, y para que se alcance el equilibrio, Q_c debe hacerse mayor hasta igualarse a K_c. Para ello debe aumentar el numerador y disminuir el denominador, por lo que la reacción tiene lugar hacia la derecha.La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NO_2	N_2O_4
$n_{inicial}$	1,00	1,00
$n_{transformado}$	$2x$	—
$n_{formado}$	—	x
$n_{equilibrio}$	$1{,}00 - 2x$	$1{,}00 + x$

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados en el equilibrio es:

$$145 = \frac{(1{,}00 + x)}{(1{,}00 - 2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}450 \text{ mol}$$

Las concentraciones de cada una de las especies el equilibrio es:

$$[N_2O_4] = \frac{(1{,}00 + 0{,}450) \text{ mol}}{1{,}00 \text{ L}} = 1{,}45 \text{ M}$$

$$[NO_2] = \frac{(1{,}00 - 2 \cdot 0{,}450) \text{ mol}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}100 \text{ M}$$

7.157. En un matraz de 2,00 L se introducen 12,0 g de PCl_5 y se calienta hasta 300 °C. Al establecerse el siguiente equilibrio de disociación:

$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$

la presión total de la mezcla es de 2,12 atm a esa temperatura. Calcule:.

a) El grado de disociación del PCl_5 en las condiciones señaladas.

b) El valor de la constante de equilibrio K_p a 300 °C.

(Córdoba 2018)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del PCl_5 es:

$$\alpha = \frac{2{,}12\ \text{atm} \cdot (208{,}5\ \text{g mol}^{-1}) \cdot 2{,}00\ \text{L}}{12{,}0\ \text{g} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1 = 0{,}567 \quad \rightarrow \quad \alpha = 56{,}7\ \%$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{PCl_3})\,(p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{PCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 2{,}12 \cdot \frac{(0{,}567)^2}{1-(0{,}567)^2} = 1{,}00$$

7.158. En un reactor de 20 L, una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 7,00 mol de hidrógeno y 5,00 mol de yodo, se calienta a 350 °C. Sabiendo que en el equilibrio:

$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\ HI(g)$

hay 8,60 mol de HI(g) y que la entalpía de la reacción es, $\Delta H = -10{,}83$ kJ:

a) Indique cómo se modifica el equilibrio al aumentar la temperatura.

b) Calcule la constante de equilibrio K_c.

b) Calcule la presión parcial del hidrógeno en el equilibrio.

(Castilla-La Mancha 2019)

a) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y baje esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de yodo e hidrógeno.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio

	H_2	I_2	HI
$n_{inicial}$	7,00	5,00	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	7,00 – x	5,00 – x	$2x$

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$2x = 8{,}60\ \text{mol} \quad \rightarrow \quad x = 4{,}30\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = \frac{(7{,}00 - 4{,}30)\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}135\ \text{M}$$

$$[I_2] = \frac{(5{,}00 - 4{,}30)\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}0350\ \text{M}$$

$$[HI] = \frac{8{,}60\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}430\ \text{M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0{,}430)^2}{0{,}135 \cdot 0{,}0350} = 39{,}1$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 +1) = 0

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 64{,}8$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del hidrógeno en el equilibrio son:

$$p_{H_2} = \frac{(5{,}00 - 4{,}30)\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (350 + 273{,}15)\ \text{K}}{20{,}0\ \text{L}} = 1{,}79\ \text{atm}$$

7.159. En un recipiente cerrado se introduce la sustancia A y cuando la presión es de 2,20 atm y la temperatura 300 °C, se alcanza el equilibrio:

A(g) ⇆ B(g) + C(g)

siendo la fracción molar de C(g) 0,400. Calcule:

a) Las presiones parciales de A, B y C en el equilibrio.

b) K_c a la misma temperatura.

c) Si la mezcla se expansiona, a la misma temperatura, hasta 0,250 atm, ¿cuál será grado de disociación de A?

(Extremadura 2019)

a) De acuerdo con la estequiometría de la reacción se cumple que:

$$y_C = y_B = 0{,}400$$

$$y_A = 1 - (y_B + y_C) = 0{,}200$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), se obtiene los valores:

$$p_B = p_C = p\ y_C = 2{,}20\ \text{atm} \cdot 0{,}400 = 0{,}880\ \text{atm}$$

$$p_A = 2{,}20\ \text{atm} \cdot 0{,}200 = 0{,}440\ \text{atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_B \cdot p_C}{p_A}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}880 \cdot 0{,}880}{0{,}440} = 1{,}76$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\,\Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= (1 + 1) - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (1{,}76) \cdot [0{,}082 \cdot (300 + 273{,}15)]^{-1} = 0{,}0375$$

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	A	B	C
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_B)\,(p\,y_C)}{(p\,y_A)} = p\,\frac{\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo la nueva presión se obtiene el valor grado de disociación en esas condiciones:

$$1{,}76 = 0{,}250 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}936 \quad \rightarrow \quad 93{,}6\ \%$$

7.160. Sea el equilibrio:

$$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \leftrightarrows CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$$

a) Cuando se mezclan 3,00 mol de ácido acético con 3,00 mol de etanol a 25 °C y se establece el equilibrio se encuentra que las cantidades de etanol y de acetato de etilo son 1,0 mol y 2,0 mol, respectivamente. Calcule K_c.

b) Calcule la cantidad de agua que se debe añadir a 132 g de éster para que se descompongan 70,4 g del mismo.

c) Calcule la cantidad de ácido acético que se debe añadir a 40 g de etanol para obtener 40 g de acetato de etilo.

(Castilla y León 2019)

a) Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es el mismo para todos y que, por ese motivo, no influye en el equilibrio, la tabla de moles correspondiente al mismo es:

	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	$CH_3COOCH_2CH_3$	H_2O
n_{inicial}	3,0	3,0	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
n_{formado}	—	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$3{,}0 - x$	$3{,}0 - x$	x	x

Conociendo la cantidad de $CH_3COOCH_2CH_3$ formada se puede determinar el valor la constante de equilibrio:

$$x = 2{,}0 \text{ mmol } CH_3COOCH_2CH_3$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[CH_3CH_2OH]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{2{,}0^2}{(3{,}0 - 2{,}0) \cdot (3{,}00 - 2{,}0)} = 4{,}0$$

b) Las cantidades de éster inicial y transformado son, respectivamente:

$$132 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3}{85{,}0 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3} = 1{,}55 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

$$70{,}4 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3}{85{,}0 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3} = 0{,}828 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

La tabla de moles correspondiente a la nueva situación de equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	$CH_3COOCH_2CH_3$	H_2O
$n_{inicial}$	—	—	1,55	n
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	x	x	$1{,}55 - x$	$n - x$

Conociendo la cantidad de $CH_3COOCH_2CH_3$ transformado se puede determinar la cantidad de agua necesaria para que se alcance el equilibrio:

$$x = 0{,}828 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$4{,}0 = \frac{(1{,}55 - 0{,}828) \cdot (n - 0{,}828)}{0{,}828^2} \quad \rightarrow \quad n = 4{,}63 \text{ mol } H_2O$$

La masa correspondiente es:

$$4{,}63 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 83{,}3 \text{ g } H_2O$$

c) Las cantidades de etanol inicial y de acetato de etilo formado son, respectivamente:

$$40 \text{ g } CH_3CH_2OH \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{46{,}0 \text{ g } CH_3CH_2OH} = 0{,}87 \text{ mol } CH_3CH_2OH$$

$$40 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3}{85{,}0 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3} = 0{,}47 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

La tabla de moles correspondiente a la nueva situación de equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	$CH_3COOCH_2CH_3$	H_2O
$n_{inicial}$	n	0,87	—	—
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$n - x$	$0{,}87 - x$	x	x

Conociendo la cantidad de $CH_3COOCH_2CH_3$ formado se puede determinar la cantidad de ácido acético necesario para que se alcance el equilibrio:

$$x = 0{,}47 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

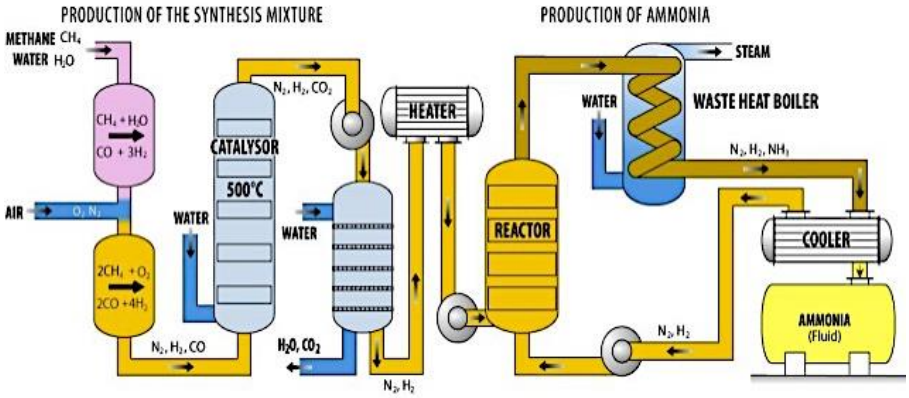
Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$4{,}0 = \frac{0{,}47^2}{(n - 0{,}47) \cdot (0{,}87 - 0{,}47)} \qquad n = 0{,}61 \text{ mol } CH_3COOH$$

La masa correspondiente es:

$$0{,}61 \text{ mol } CH_3COOH \cdot \frac{60{,}0 \text{ g } CH_3COOH}{1 \text{ mol } CH_3COOH} = 37 \text{ g } CH_3COOH$$

7.161. En 2018 se cumplió el centenario de la concesión del premio Nobel de Química a Fritz Haber. El premio se le otorgó al conseguir sintetizar amoniaco a partir de sus elementos: nitrógeno e hidrógeno. Este descubrimiento, junto con la rápida aplicación industrial que se produjo por parte de Carl Bosch (premio Nobel en 1931), permitió disponer de grandes cantidades de amoníaco, y representa un ejemplo de cómo, en ciencia, un mismo hecho, puede utilizarse para mejorar la calidad de vida o, por el contrario, para contribuir a su destrucción. El amoniaco es una sustancia clave para la obtención de fertilizantes de síntesis. Gracias a ellos se ha logrado mejorar el rendimiento de las cosechas lo que ayuda a sostener la alimentación de la población mundial. El amoniaco también ha sido empleado como materia prima en la fabricación de explosivos y otros muchos productos. Los explosivos se han mostrado imprescindibles en multitud de obras de ingeniería civil pero también han sido utilizados como armas de destrucción en las numerosas guerras desarrolladas en el siglo XX.



La reacción de obtención del NH_3 es la siguiente:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \leftrightarrows 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En un reactor se introducen hidrógeno y nitrógeno en proporciones estequiométricas. El reactor se cierra y se calienta, en presencia de un catalizador, hasta una temperatura de 400 °C. Una vez establecido el equilibrio, se mide la presión total que resulta ser de 10,0 atm. A continuación, se extrae una muestra y se analiza. En esta mezcla gaseosa se encuentra una proporción, en moles de amoniaco, del 30,0 %.

Calcule:

a) El valor de K_p a la temperatura del proceso.

b) El valor de K_c a esa temperatura.

c) Si se desease aumentar la proporción de amoniaco obtenido, ¿debería trabajarse a temperaturas altas o bajas? Justifique la respuesta.

d) De acuerdo con la respuesta del apartado c), ¿le parece razonable que se utilice una temperatura de 400 °C para este proceso? Razone la respuesta.

(Valencia 2019)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales es:

	N_2	H_2	NH_3
n_{inicial}	1	3	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$3x$	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - x$	$3 - 3x$	$2x$
n_{total}	$(1 - x) + (3 - 3x) + 2x = 4 - 2x$		

A partir del porcentaje en moles de NH_3 en el equilibrio es del 30,0 % se puede obtener el valor de x:

$$\frac{2x}{4 - 2x} \cdot 100 = 30{,}0 \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}462$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\, y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = p\frac{2x}{4-2x} = 10{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{2 \cdot 0{,}462}{4-(2 \cdot 0{,}462)} = 3{,}00 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{1-x}{4-2x} = 10{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{1-0{,}462}{4-(2 \cdot 0{,}462)} = 1{,}75 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3-3x}{4-2x} = 10{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{3-(3 \cdot 0{,}462)}{4-(2 \cdot 0{,}462)} = 5{,}25 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(3{,}00)^2}{1{,}75 \cdot (5{,}25)^3} = 3{,}55 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 + 3) = – 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^2$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \left(1{,}82 \cdot 10^{-2}\right) \cdot [0{,}082 \cdot (400 + 273{,}15)]^2 = 108$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se trabaja a baja temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se aporte calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de amoniaco.

d) En la industria, 400 °C puede considerarse una temperatura relativamente baja para una reacción en fase gaseosa por lo que es necesario añadir un catalizador para conseguir una velocidad de reacción adecuada.

7.162. Se introduce 1,00 mol de PCl_5 en una cámara vacía y se establece el siguiente equilibrio a 250 °C y 2,00 atm:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Teniendo en cuenta que el gas en equilibrio contiene 40,7 % en volumen de Cl_2:

a) Calcule las presiones parciales de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio y el valor de K_p.

b) Si la mezcla gaseosa se expansiona hasta 0,200 atm manteniéndose constante la temperatura, calcule el porcentaje de PCl_5 que se disociará en el equilibrio.

(Málaga 2019)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por tanto, si la mezcla contiene un 40,7 % en volumen de Cl_2, y según la tabla de moles en el equilibrio, se puede escribir que:

$$y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = 0{,}407$$

$$y_{PCl_5} = 1 - (y_{PCl_3} + y_{Cl_2}) = 0{,}186$$

donde y representa la fracción molar de cada componente.

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 2{,}00\ \text{atm} \cdot 0{,}407 = 0{,}814\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = 2{,}00\ \text{atm} \cdot 0{,}186 = 0{,}372\ \text{atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\ (p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}814 \cdot 0{,}814}{0{,}372} = 1{,}78$$

b) La tabla de moles en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales, la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{PCl_3})\ (p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{PCl_5})} = p\ \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\ \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\ \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p en el caso de una expansión isotérmica hasta un valor de $p = 0{,}200$ atm:

$$1{,}78 = 0{,}200 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}948 \rightarrow 94{,}8\ \%$$

Como se observa, el valor obtenido para el grado de disociación del PCl_5 aumenta, esto es concordante con lo que predice el principio de Le Châtelier, que dice que si desciende la presión en el sistema, este se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas en el equilibrio para de esta forma compensar el descenso en la presión.

(Problema similar al propuesto en Murcia 2003).

7.163. Para el equilibrio:

$CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrows H_2(g) + CO_2(g)$ $K_c = 0{,}230$ a 2.000 K, cuando las concentraciones se expresan en mol K^{-1}.

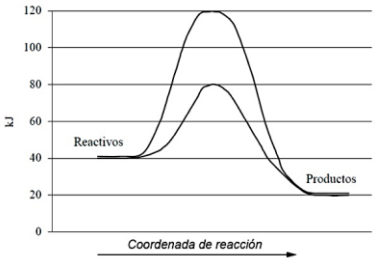
En un recipiente de 1,00 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen $6{,}10\cdot10^{-3}$ mol de CO_2 y una cierta cantidad de H_2 y se eleva la temperatura a 2.000 K.

Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6,00 atm, calcule:

a) Los moles iniciales de H_2.

b) Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.

c) La figura muestra la variación de la energía con el avance de la reacción, con y sin catalizador.



Suponiendo que la gráfica representa exactamente el mecanismo de reacción, escriba la ecuación de velocidad indicando los órdenes parciales de cada reactivo y el orden total de la reacción.

d) Discuta cualitativamente la variación en el valor de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura de 2.000 K a 3.000 K.

e) Calcule el valor de K_p a 2.000 K para el equilibrio:

$2\,H_2(g) + 2\,CO_2(g) \leftrightarrows 2\,CO(g) + 2\,H_2O(g)$

(Asturias 2019)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H_2O	CO_2	H_2
$n_{inicial}$	—	—	$6{,}10\cdot10^{-3}$	n
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	x	x	$6{,}10\cdot10^{-3} - x$	$n - x$
n_{total}	$x + x + (6{,}10\cdot10^{-3} - x) + (n - x) = (6{,}10\cdot10^{-3} + n)$			

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio permite calcular los moles iniciales de H_2:

$$(6{,}10\cdot10^{-3} + n)\ \text{mol} = \frac{6{,}00\ \text{atm}\cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 2.000\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad n = 0{,}0305\ \text{mol}\ H_2$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H_2O	CO_2	H_2
$n_{inicial}$	—	—	$6{,}10\cdot10^{-3}$	0,0305
$n_{transformado}$	—	—	x	x
$n_{formado}$	x	x	—	—
$n_{equilibrio}$	x	x	$6{,}10\cdot10^{-3} - x$	$0{,}0305 - x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}$$

Considerando que el volumen del recipiente no influye en el equilibrio, el número de moles transformados es:

$$0{,}230 = \frac{(6{,}10\cdot10^{-3} - x)\cdot(0{,}0305 - x)}{x^2} \quad \rightarrow \quad x = 5{,}78\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

Las cantidades de las especies en el equilibrio son:

$$n_{CO} = n_{H_2O} = 5{,}78\cdot10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{CO_2} = (6{,}10\cdot10^{-3} - 5{,}78\cdot10^{-3}) = 3{,}14\cdot10^{-4}\ \text{mol}$$

$$n_{H_2} = (0{,}0305 - 5{,}78 \cdot 10^{-3}) = 0{,}0247 \text{ mol}$$

c) El diagrama de energías propuesto muestra el avance de la reacción con y sin catalizador. Del mismo se deduce que:

▪ Se trata de un proceso exotérmico, ya que el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos.

▪ La reacción ocurre en un solo por lo que se trata de una reacción elemental y, por tanto, los coeficientes estequiométricos de la reacción coinciden con los órdenes parciales y la ecuación de velocidad será:

$$v = k\,[CO]^a\,[H_2O]^b \quad \rightarrow \quad a = b = 1$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la izquierda, por lo que las concentraciones de los productos descienden y las de los reactivos aumentan, lo provoca que la constante de equilibrio disminuya.

e) La expresión de la constante $K_c{}'$ es:

$$K_c{}' = \frac{[CO]^2\,[H_2O]^2}{[CO_2]^2\,[H_2]^2}$$

La relación que existe entre las constantes $K_c{}'$ y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c' = \frac{1}{(K_c)^2}$$

El valor de la constante $K_c{}'$ es:

$$K_c' = \frac{1}{0{,}230^2} = 18{,}9$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta v}$$

siendo, $\Delta v = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – (1 + 1) = 0

Se obtiene, $K_p = K_c = 18{,}9$

7.164. La constante de equilibrio K_c de la reacción:

$SbCl_5(g) \leftrightarrows SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ tiene un valor de $9{,}0 \cdot 10^{-2}$ a la temperatura de 150 °C.

Si se introducen 0,20 mol de $SbCl_5$ en un recipiente de 0,50 L de capacidad, y se calienta hasta alcanzar los 150 °C, calcule:

a) La presión que alcanza la mezcla gaseosa.

b) Las concentraciones en el equilibrio de los distintos componentes de la mezcla.

(Sevilla 2019)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$SbCl_5$	$SbCl_3$	Cl_2
$n_{inicial}$	0,20	—	—
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	0,20 – x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3]\,[Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de x:

$$9{,}0\cdot 10^{-2} = \frac{\frac{x}{0{,}50}\cdot\frac{x}{0{,}50}}{\frac{0{,}20-x}{0{,}50}} \qquad \rightarrow \qquad x = 7{,}5\cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

a) Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = \frac{7{,}5\cdot 10^{-2}\ \text{mol}}{0{,}50\ \text{L}} = 0{,}15\ \text{M}$$

$$[SbCl_5] = \frac{(0{,}20 - 7{,}5\cdot 10^{-2})\ \text{mol}}{0{,}50\ \text{L}} = 0{,}25\ \text{M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(150 + 273{,}15)\ \text{K} = 5{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{SbCl_5} = (0{,}25\ \text{mol L}^{-1})\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(150 + 273{,}15)\ \text{K} = 8{,}7\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (5{,}2 + 5{,}2 + 8{,}7)\ \text{atm} = 19\ \text{atm}$$

8. ÁCIDO-BASE

8.1. En 200 mL de ácido acético 0,100 N se disuelven 2,00 g de acetato de sodio anhidro y no se produce variación de volumen. Sabiendo que $K_a = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$, calcule el pH:
a) De la disolución resultante.
b) Después de añadir 5,0 mL de disolución 0,200 N de NaOH.
c) Después de añadir 5,0 mL de disolución 0,200 N de HCl.

(Asturias 1990)

a) En primer lugar es preciso considerar que en las disoluciones de ácidos monopróticos y bases monobásicas coinciden el valor de la normalidad y la molaridad.

La mezcla de $NaOOCCH_3$ (base) y CH_3COOH (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que las concentraciones de ambas especies son, respectivamente:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100 \text{ M}$$

$$[NaOOCCH_3] = \frac{2{,}00 \text{ g NaAc}}{200 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaAc}}{82{,}0 \text{ g NaAc}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0{,}122 \text{ M}$$

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$NaOOCCH_3\ (aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	CH_3COOH	$[CH_3COO^-]$	H_3O^+
$c_{inicial}$	0,100	0,122	—
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$0{,}100 - x$	$0{,}122 + x$	x

El CH_3COOH es un ácido débil que está poco disociado, por lo que no se comete gran error si se realiza la siguiente aproximación, $x \ll 0{,}100$ M. Esto determina que las concentraciones en el equilibrio sean:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100 - x \approx 0{,}100 \text{ M} \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] = 0{,}122 - x \approx 0{,}122 \text{ M}$$

La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor del pK_a del ácido acético es:

$$pK_a = -\log K_a = -\log (1{,}80 \cdot 10^{-5}) = 4{,}74$$

Sustituyendo en la expresión de Henderson-Hasselbach se obtiene el valor del pH:

$$pH = 4{,}74 + \log \left(\frac{0{,}122 \text{ M}}{0{,}100 \text{ M}}\right) = 4{,}83$$

b) Si a la disolución original se le añaden 5,0 mL de NaOH 0,200 M se produce la siguiente reacción:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaOOCCH_3(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de NaOH añadido a la disolución es:

$$5{,}00\ \text{mL NaOH 0,200 M} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,200 M}} = 1{,}00\ \text{mmol NaOH}$$

Relacionando NaOH con CH_3COOH y CH_3COO^-, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies en el equilibrio después de la adición del NaOH son:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{M} - \frac{1{,}00\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mmol NaOH}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}0950\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}122\ \text{M} + \frac{1{,}00\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COO^-}{1\ \text{mmol NaOH}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}127\ \text{M}$$

El pH de la disolución resultante es:

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\left(\frac{0{,}127\ \text{M}}{0{,}0950\ \text{M}}\right) = 4{,}87$$

c) Si a la disolución original se le añaden 5,0 mL de HCl 0,200 M se produce la siguiente reacción:

$$CH_3COO^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + Cl^-(aq)$$

La cantidad de HCl añadido a la disolución es:

$$5{,}00\ \text{mL HCl 0,200 M} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,200 M}} = 1{,}00\ \text{mmol HCl}$$

Relacionando HCl con CH_3COOH y CH_3COO^-, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies en el equilibrio después de la adición del HCl son:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{M} + \frac{1{,}00\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mmol HCl}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}105\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}122\ \text{M} - \frac{1{,}00\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COO^-}{1\ \text{mmol HCl}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}117\ \text{M}$$

El pH de la disolución resultante es:

$$\text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{0{,}117\ \text{M}}{0{,}105\ \text{M}}\right) = 4{,}80$$

8.2. Una disolución A, de ácido hipocloroso ($K_a = 4{,}00 \cdot 10^{-8}$) en agua al 10,0 %, tiene una densidad de 1,120 g mL^{-1}. Se toma 1,00 mL de la disolución A y se diluye hasta un volumen de 500 mL. Una porción de 25 mL de la disolución resultante se valora con NaOH 0,030 M. Calcule:
a) El pH de las disoluciones A y B.
b) El volumen de NaOH consumido.
c) El pH del punto de equivalencia.
d) Usando la siguiente tabla de indicadores, señale cuáles podrían utilizarse en esta valoración.

Indicador	intervalo	color ácido	color básico
violeta de metilo	0,0 – 2,0	amarillo	violeta
amarillo de metilo	2,0 – 4,0	rojo	amarillo
azul de bromofenol	3,0 – 4,6	amarillo	violeta
rojo de metilo	4,2 – 6,3	rojo	amarillo
azul de bromotimol	6,0 – 7,6	amarillo	azul
rojo de fenol	6,8 – 8,4	amarillo	rojo
fenolftaleína	8,0 – 9,5	incoloro	rojo
timolftaleína	9,3 – 10,5	incoloro	azul
amarillo de alizarina	10,0 – 12,1	amarillo	violeta

(Asturias 1991)

a) La concentración molar de la disolución A de HClO es:

$$c = \frac{10{,}0 \text{ g HClO}}{100 \text{ g HClO 10 \%}} \cdot \frac{1 \text{ mol HClO}}{52{,}5 \text{ g HClO}} \cdot \frac{1{,}120 \text{ g HClO 10 \%}}{1 \text{ mL HClO 10 \%}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL HClO 10\%}}{1 \text{ L HClO 10\%}} = 2{,}13 \text{ M}$$

El HClO es una ácido débil que disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{HClO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} + \text{ClO}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\,[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{HClO}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Sustituyendo, la expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\text{a}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es:

$$4{,}00 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2{,}13} \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2{,}92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El pH de la disolución A es:

$$\text{pH} = -\log\,(2{,}92 \cdot 10^{-4}) = 3{,}53$$

Una vez realizada la dilución se obtiene la disolución B cuya concentración molar es:

$$c = \frac{1{,}00 \text{ mL HClO 2,13 M}}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{2{,}13 \text{ mmol HClO}}{1\text{mL HClO 2,13 M}} = 4{,}26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es:

$$4{,}00 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{4{,}26 \cdot 10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El pH de la disolución B es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}31 \cdot 10^{-5}) = 4{,}88$$

Es razonable que si disminuye la concentración inicial de la disolución ácida el pH aumente.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HClO es:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HClO(aq)} \rightarrow \text{NaClO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando HClO con NaOH:

$$25 \text{ mL HClO } 4{,}26 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \frac{4{,}26 \cdot 10^{-3} \text{ mmol HClO}}{1\text{mL HClO } 4{,}26 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol HClO}} = 0{,}11 \text{ mmol NaOH}$$

El volumen de disolución 0,030 M que se consume es:

$$0{,}11\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH 0,030 M}}{0{,}030\ \text{mmol NaOH}} = 3{,}6\ \text{mL NaOH 0,030 M}$$

c) El pH del punto de equivalencia en una reacción de neutralización depende de las sustancias existentes al final de la misma.

El NaClO resultante de la reacción es una sal procedente de ácido débil y base fuerte que en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaClO(aq)} \rightarrow \text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{Na}^+\text{(aq)}$$

- El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion ClO^- es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$\text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{HClO(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{HClO}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de NaClO es:

$$c = \frac{0{,}11\ \text{mmol HClO}}{(25 + 3{,}6)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaClO}}{1\ \text{mmol HClO}} = 3{,}8\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{\text{b (ClO}^-)} = \frac{K_\text{w}}{K_{\text{a (HClO)}}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{4{,}00\cdot10^{-8}} = 2{,}5\cdot10^{-7}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\text{b}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

La expresión de la constante de basicidad se reduce a:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[\text{OH}^-]$ es:

$$2{,}5\cdot10^{-7} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{3{,}8\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 3{,}0\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(3{,}0\cdot10^{-5}) = 4{,}5 \qquad\qquad \text{pH} = 14{,}0 - \text{pOH} = 14 - 4{,}5 = 8{,}5$$

d) El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquél cuyo pK_a se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización.

De los indicadores propuestos, el único cuya zona de viraje incluye el pH del punto final de la volumetría es la fenolftaleína (8,0 – 9,5).

8.3. Una disolución de sulfato de amonio tiene pH = 4,0. Calcule la concentración de las especies presentes en la disolución sabiendo que la constante de ionización del amoníaco es $1{,}7\cdot10^{-5}$.

(Canarias 1992)

El sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, en disolución acuosa se disociada según la ecuación:

$$(NH_4)_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ NH_4^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Haciendo la aproximación de que el ion sulfato es la especie conjugada del ion hidrogenosulfato (ácido relativamente fuerte) y que por tanto no se hidroliza, el pH de la disolución se debe al ion amonio, que es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez del ion amonio es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_3] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [NH_4^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de NH_4^+.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}7\cdot10^{-5}} = 5{,}9\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante de acidez se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de una disolución con pH = 4,0 es:

$$[H_3O^+] = [NH_3] = 10^{-pH} = 1{,}0\cdot10^{-4}\ M$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que la concentración inicial de la disolución es:

$$5{,}9\cdot10^{-10} = \frac{(1{,}0\cdot10^{-4})^2}{c} \qquad \rightarrow \qquad c = 17\ M$$

La concentración de ion amonio sin hidrolizar en equilibrio es:

$$[NH_4^+] = (c - [H_3O^+]) \approx 17\ M$$

La concentración de ion sulfato, que hemos supuesto que no sufre hidrólisis, es la mitad de la de amonio:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{17\ M}{2} = 8{,}5\ M$$

8.4. Calcule el pH y las concentraciones de los aniones sulfuro e hidrogenosulfuro en una disolución $5{,}0\cdot10^{-2}$ M de sulfuro de dihidrógeno en agua.
(Datos. $K_1 = 1{,}0\cdot10^{-7}$ y $K_2 = 1{,}3\cdot10^{-13}$).

(Asturias 1993)

El H_2S es un ácido débil diprótico que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HS^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad HS^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio K_1 y K_2 son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[HS^-]\,[H_3O^+]}{[H_2S]} \qquad K_2 = \frac{[S^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HS^-]}$$

Para poder calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio, así como el pH de la disolución, es preciso hacer las siguientes consideraciones previas:

- $K_1 >> K_2$
- Prácticamente todos los H_3O^+ se liberan en la 1ª reacción, por lo tanto, $[H_3O^+] \approx [HS^-] = x$.
- Como el H_2S es un ácido débil, $[H_2S]_0 >> [H_3O^+]$.

Aplicando estas consideraciones a las expresiones de ambas constantes estas quedan como:

$$K_1 = \frac{x^2}{c - x} \approx \frac{x^2}{c}$$

Expresión proporciona el valor de x, y con él, las concentraciones de todas especies del equilibrio:

$$x = [H_3O^+] = [HS^-] \qquad c - x = [H_2S] \qquad K_2 = [S^{2-}]$$

Sustituyendo en la expresión de K_1 se obtiene el valor de x:

$$1{,}0\cdot10^{-7} = \frac{x^2}{5{,}0\cdot10^{-2}}$$

Las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio son:

$$x = [H_3O^+] = [HS^-] = 7{,}1\cdot10^{-5}\ \text{M} \qquad [S^{2-}] = 1{,}3\cdot10^{-13}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(7{,}1\cdot10^{-5}) = 4{,}15$$

8.5. a) Se quieren preparar 1.000 mL de una disolución acuosa 0,500 M de amoniaco a partir del contenido de una botella del laboratorio, en cuya etiqueta figuran: densidad = 0,904 g mL^{-1}; tanto por ciento en masa = 25,0 %, ¿qué volumen de disolución amoniacal se deberá utilizar? ¿Y de agua? Suponga que la disolución es ideal.
b) Calcule las concentraciones de todas las especies presentes en la disolución de amoniaco (K_b (NH_3) = $1{,}76\cdot10^{-5}$) preparada en el apartado anterior si se valora con ácido nítrico cuando:
b1) No se haya añadido ácido.
b2) Se hayan añadido 5,45 g de ácido.
b3) Se hayan añadido 32,5 g de ácido.

(Asturias 1995)

a) Para preparar 1.000 mL de NH_3 0,500 M:

$$1.000\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L NH}_3\ 0{,}500\ \text{M}}{10^3\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M}} \cdot \frac{0{,}500\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{L NH}_3\ 0{,}500\ \text{M}} \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3} = 8{,}50\ \text{g NH}_3$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 25 %:

$$8{,}50\ \text{g NH}_3 \cdot \frac{100\ \text{g NH}_3\ 25{,}0\ \%}{25{,}0\ \text{g NH}_3} \cdot \frac{1\ \text{mL NH}_3\ 25{,}0\ \%}{0{,}904\ \text{g NH}_3\ 25{,}0\ \%} = 37{,}6\ \text{mL NH}_3\ 25\ \%$$

Al preparar las disoluciones los volúmenes no se consideran aditivos, por lo tanto, es imposible calcular el volumen de agua añadido.

b1) El NH_3 es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialemente disociada de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo c la concentración inicial de NH_3.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$1{,}76\cdot10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}500\ \text{M}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = [NH_4^+] = 2{,}97\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

La concentración de NH_3 sin disociar es:

$$[NH_3] = (0{,}500 - 2{,}97\cdot10^{-3})\ \text{M} = 0{,}497\ \text{M}$$

Finalmente, el valor de $[H_3O^+]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio alcalino.

b2) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NH_3 y HNO_3 es:

$$NH_3(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq) + H_2O(l)$$

Cuando se añaden 5,45 g de HNO_3 la cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{r} 5{,}45\ \text{g HNO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mol HNO}_3} = 86{,}5\ \text{mmol HNO}_3 \\ 1.000\ \text{mL NH}_3\ 0{,}5\ \text{M} \dfrac{0{,}5\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ 0{,}5\ \text{M}} = 500\ \text{mmol NH}_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{86{,}5\ \text{mmol HNO}_3}{500\ \text{mol NH}_3} = 0{,}173$$

Como la relación molar es menor 1 quiere decir que sobra NH_3, por lo que HNO_3 es el reactivo limitante.

Relacionando HNO_3 con NH_3:

$$86{,}5\ \text{mmol HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol HNO}_3} = 86{,}5\ \text{mmol NH}_3$$

$$500\ \text{mmol NH}_3\ \text{(inicial)} - 86{,}5\ \text{mmol NH}_3\ \text{(consumido)} = 413\ \text{mmol NH}_3\ \text{(exceso)}$$

La concentración de la disolución NH_3 resultante, considerando despreciable la variación de volumen:

$$[NH_3] = \frac{413 \text{ mmol } NH_3}{1.000 \text{ mL disolución}} = 0{,}413 \text{ M}$$

Teniendo en cuenta esta concentración y procediendo de la misma forma que en el apartado anterior los valores que se obtienen son:

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \sqrt{(1{,}76 \cdot 10^{-5}) \cdot (0{,}413 \text{ M})} = 2{,}70 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[NH_3] = (0{,}413 - 2{,}70 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 0{,}410 \text{ M}$$

Igualmente, el valor de $[H_3O^+]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio alcalino.

b2) Cuando se añaden 32,5 g de HNO_3 la cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{r} 32{,}5 \text{ g } HNO_3 \cdot \dfrac{1 \text{ mol } HNO_3}{63{,}0 \text{ g } HNO_3} \cdot \dfrac{10^3 \text{ mmol } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} = 516 \text{ mmol } HNO_3 \\ 1.000 \text{ mL } NH_3 \text{ } 0{,}500 \text{ M} \dfrac{0{,}500 \text{ mmol } NH_3}{1 \text{ mL } NH_3 \text{ } 0{,}500 \text{ M}} = 500 \text{ mmol } NH_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{516 \text{ mmol } HNO_3}{500 \text{ mol } NH_3} = 1{,}03$$

Como la relación molar es mayor 1 quiere decir que sobra HNO_3, por lo que NH_3 es el reactivo limitante que se consume completamente, así que, $[NH_3] = 0$ M.

Relacionando NH_3 con HNO_3:

$$500 \text{ mmol } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mmol } HNO_3}{1 \text{ mmol } NH_3} = 500 \text{ mmol } HNO_3$$

$$516 \text{ mmol } HNO_3 \text{ (inicial)} - 500 \text{ mmol } HNO_3 \text{ (consumido)} = 16{,}0 \text{ mmol } HNO_3 \text{ (exceso)}$$

La concentración de la disolución HNO_3 resultante, considerando despreciable la variación de volumen:

$$[HNO_3] = \frac{16{,}0 \text{ mmol } HNO_3}{1.000 \text{ mL disolución}} = 0{,}0160 \text{ M}$$

Respecto al nitrato de sodio formado, $NaNO_3$, este se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones Na^+ y NO_3^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

De acuerdo con lo expuesto, el pH de la disolución resultante se debe al HNO_3 sobrante. Este es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la ecuación:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Según el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HNO_3] = 0{,}016 \text{ M}$$

Finalmente, el valor de $[OH^-]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio ácido.

(Para la resolución de este problema ha sido necesario corregir los datos originales de la concentración del amoniaco ya que eran absurdos).

8.6. De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted, complete los siguientes equilibrios, de tal forma que el primer miembro de la ecuación sea siempre un ácido:

a) $NH_4^+ + \ldots\ldots \leftrightarrows H_2O + \ldots\ldots$

b) $HSO_4^- + \ldots\ldots \leftrightarrows H_3O^+ + \ldots\ldots$

c) $H_2O + CN^- \leftrightarrows OH^- + \ldots\ldots$

d) $H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrows \ldots\ldots + \ldots\ldots$

(Canarias 1995) (Canarias 2002) (Canarias 2011)

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) La ecuación correspondiente al comportamiento del ion NH_4^+ como ácido es:

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrows H_2O + NH_3$$

b) La ecuación correspondiente al comportamiento del ion HSO_4^- como ácido es:

$$HSO_4^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

c) La ecuación correspondiente al comportamiento del H_2O como ácido es:

$$H_2O + CN^- \leftrightarrows OH^- + HCN$$

d) La ecuación correspondiente al comportamiento del HCN como ácido es:

$$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

8.7. Una botella de reactivo contiene una disolución acuosa de ácido sulfúrico, diluido al 49,0 % en peso, que tiene una densidad de 1,15 g cm^{-3}. ¿Cuál es la molaridad del ácido? ¿Cuál es el pH de la disolución? (Dato. Segunda constante de acidez (K_{a_2}) del ácido sulfúrico = 1,20·10^{-2}).

(Galicia 1999)

Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución de H_2SO_4 la concentración molar de la misma es:

$$c = \frac{49{,}0 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ } 49{,}0\ \%} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98{,}1 \text{ g } H_2SO_4} \cdot \frac{1{,}15 \text{ g } H_2SO_4 \text{ } 49\ \%}{1 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ } 49\ \%} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ } H_2SO_4 \text{ } 49\ \%}{1 \text{ L } H_2SO_4 \text{ } 49\ \%} = 5{,}75 \text{ M}$$

El H_2SO_4 es un ácido fuerte que en disolución acuosa se disocia totalmente de acuerdo con la ecuación:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

El HSO_4^- es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente de la siguiente forma:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
$c_{inicial}$	5,75	—	5,75
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$5{,}75 - x$	x	$5{,}75 + x$

La expresión de la constante de acidez del HSO_4^- es:

$$K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla se obtiene:

$$1{,}20 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (5{,}75 + x)}{(5{,}75 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0119 \text{ M}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$[H_3O^+] = (5{,}75 + 0{,}0119) \text{ M} = 5{,}76 \text{ M}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(5{,}76) = -0{,}760$$

8.8. Calcule el pH del agua de una piscina de 75 m^3 de capacidad a la que se han añadido 150 g de hipoclorito de sodio.
(Dato. K_a (HClO) = 3,0·10^{-8}).

(Galicia 2000)

Considerando que al disolver el NaClO en el agua de la piscina la variación en el volumen es despreciable, la concentración de la disolución resultante es:

$$c = \frac{150 \text{ g NaClO}}{75 \text{ m}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaClO}}{74{,}5 \text{ g NaClO}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ disolución}}{10^3 \text{ L disolución}} = 2{,}7\cdot10^{-5} \text{ M}$$

El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{NaClO(aq)} \rightarrow \text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{Na}^+\text{(aq)}$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion ClO^- es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$\text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{HClO(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de hidrólisis (basicidad) es:

$$K_b = \frac{[\text{HClO}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{b\,(\text{ClO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(\text{HClO})}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{3{,}0\cdot10^{-8}} = 3{,}3\cdot10^{-7}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$3{,}3\cdot10^{-7} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2{,}7\cdot10^{-5} - [\text{OH}^-]} \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 2{,}8\cdot10^{-6} \text{ M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(2{,}8\cdot10^{-6}) = 5{,}5 \qquad\qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5{,}5 = 8{,}5$$

8.9. Si el pH de una disolución de cloruro de amonio es 5,2; calcule la concentración de cloruro de amonio y el grado de hidrólisis.
(Dato. K_b (amoníaco) = 1,75·10^{-5}).

(Asturias 2001)

El cloruro de amonio, NH_4Cl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NH}_4\text{Cl(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

▪ El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{NH}_3\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez del ion amonio es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_3] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [NH_4^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de NH_4Cl.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}75\cdot10^{-5}} = 5{,}7\cdot10^{-10}$$

Si la disolución tiene pH = 5,2:

$$[H_3O^+] = [NH_3] = 10^{-pH} = 6{,}3\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene que valor de la concentración inicial de la disolución es:

$$5{,}7\cdot10^{-10} = \frac{(6{,}3\cdot10^{-6})^2}{c - 6{,}3\cdot10^{-6}} \qquad \rightarrow \qquad c = 7{,}0\cdot10^{-2}\ \text{M}$$

El grado de hidrólisis del ion NH_4^+ es:

$$\alpha = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]_0} = \frac{6{,}3\cdot10^{-6}\ \text{M}}{7{,}0\cdot10^{-2}\ \text{M}} = 9{,}0\cdot10^{-5} \quad \rightarrow \quad 0{,}0090\ \%$$

8.10. Calcule el pH de 800 mL de disolución acuosa 0,100 M de etanoico (ácido acético). La constante de disociación de este ácido orgánico a 25 °C es $1{,}76\cdot10^{-5}$.

(Galicia 2001)

El ácido acético, CH_3COOH es un ácido débil en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de CH_3COOH.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}76\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}100\ M} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}33\cdot10^{-3}\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(1{,}33\cdot10^{-3}) = 2{,}88$$

8.11. Una disolución de un ácido débil tiene el mismo pH que una disolución de HCl $5{,}49\cdot10^{-3}$ M. Calcule:
a) El pH de la disolución.
b) La constante de ionización del ácido débil.
c) El grado de disociación del ácido débil.

(Canarias 2001)

a) El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 5{,}49\cdot10^{-3}\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(5{,}49\cdot10^{-3}) = 2{,}26$$

b) El ácido débil HA en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[A^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de HA.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Suponiendo que para el ácido HA su concentración inicial es, $c = 0{,}10$ M, el valor de K_a es:

$$K_a = \frac{(5{,}49\cdot10^{-3})^2}{(0{,}10 - 5{,}49\cdot10^{-3})} = 3{,}2\cdot10^{-4}$$

c) El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{5{,}49\cdot10^{-3}\ M}{0{,}10\ M} = 0{,}055 \quad \rightarrow \quad 5{,}5\ \%$$

8.12. El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático de masa molecular 90 constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería óptica. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su nombre vulgar proviene de su existencia en la leche agria. En la década de 1920, Meyerhoff demostró que en la contracción de los músculos de los seres vivos para realizar un trabajo en condiciones anaerobias, se transforma el glucógeno en ácido láctico. Su determinación en los deportistas es de gran interés al existir una relación causal entre la acumulación del mismo y la fatiga de los músculos humanos.
Una muestra de 3,52 mg de ácido láctico se quemó en un tubo de combustión en presencia de una corriente de oxígeno seco. De los incrementos de peso en los tubos de adsorción se dedujo que se habían formado 5,15 mg de dióxido de carbono y 2,11 mg de agua.
a) Deduzca la fórmula molecular del ácido láctico.
b) Indique razonadamente la hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico.
c) Se disuelven en agua 0,6257 g de ácido láctico (sólido puro) hasta un volumen total de 100 mL y con un pHmetro se determina que el pH de la disolución es de 2,14. A partir de estos datos estime el grado de disociación y el valor de la constante de disociación del ácido láctico.

(Sevilla 2002)

a) Para obtener la fórmula molecular del ácido láctico (HAcL):

▪ El C contenido en el ácido láctico se determina en forma de CO_2.

$$\frac{5{,}15\ \text{mg CO}_2}{3{,}52\ \text{mg HAcL}} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{44{,}0\ \text{mg CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol C}}{1\ \text{mmol CO}_2} \cdot \frac{90\ \text{mg HAcL}}{1\ \text{mmol HAcL}} = 3\,\frac{\text{mmol C}}{\text{mmol HAcL}}$$

▪ El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de H_2O:

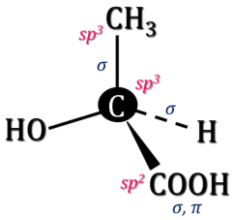
$$\frac{2{,}11\ \text{mg H}_2\text{O}}{3{,}52\ \text{mg HAcL}} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{mg H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol H}_2\text{O}} \cdot \frac{90\ \text{mg HAcL}}{1\ \text{mmol HAcL}} = 6\,\frac{\text{mmol H}}{\text{mmol HAcL}}$$

▪ El O contenido en el ácido láctico se determina por diferencia:

$$\frac{90\ \text{mg HAcL} - \left[3\ \text{mmol C}\ \frac{12\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol C}}\right] - \left[6\ \text{mmol H}\ \frac{1\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}}\right]}{1\ \text{mmol HAcL}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mmol O}}{16{,}0\ \text{mg O}} = 3\,\frac{\text{mmol O}}{\text{mmol HAcL}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_3H_6O_3$.

b) La hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico son:



▪ El átomo de carbono del grupo CH_3 tiene todos los enlaces sencillos y presenta hibridación sp^3 y tiene 4 enlaces σ.

▪ El átomo de carbono del grupo OH tiene todos los enlaces sencillos y presenta hibridación sp^3 y tiene 4 enlaces σ

▪ El átomo de carbono del grupo COOH tiene un doble enlace y presenta hibridación sp^2 y tiene 3 enlaces σ y 1 enlace π.

c) La concentración molar de la disolución es:

$$\frac{0{,}6257\ \text{g C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{90{,}0\ \text{g C}_3\text{H}_6\text{O}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0695\ \text{M}$$

Como se trata de un ácido débil monoprótico que se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$C_3H_6O_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows C_3H_5O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-]\,[H_3O^+]}{[C_3H_6O_3]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[C_3H_5O_3^-] = [H_3O^+] = x \qquad \text{y} \qquad [C_3H_6O_3] = c - x$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,14}\ \text{M}$$

El valor de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-2,14})^2}{0,0695 - 10^{-2,14}} = 8,43 \cdot 10^{-4}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[C_3H_5O_3^-]}{[C_3H_6O_3]_0} = \frac{10^{-2,14}\ \text{M}}{0,0695\ \text{M}} = 0,104 \ \rightarrow\ 10,4\ \%$$

(Los apartados a y b de este problema forman parte del problema propuesto en O.N.Q. Barcelona 2001).

8.13. ¿Qué variación de pH se producirá al añadir 10,0 mL de NaOH 0,150 M a medio litro de agua pura?

(Canarias 2002)

Si se añaden 10 mL de NaOH 0,150 M a 500 mL de H_2O la concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{10,0\ \text{mL NaOH 0,150 M}}{(500 + 10,0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0,150\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,150 M}} = 2,94 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociada de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 2,94 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(2,94 \cdot 10^{-3}) = 2,53 \qquad \text{pH} = 14,0 - 2,53 = 11,5$$

El H_2O es neutra, por lo tanto su pH = 7,00; de modo que la variación de pH que experimenta al añadir el NaOH es:

$$\Delta(\text{pH}) = 11,5 - 7,00 = 4,50$$

8.14. Indique el carácter ácido, básico o neutro resultante de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:
a) $KClO_4$
b) $Ba(CN)_2$
c) NH_4Br

(Canarias 2002)

a) El perclorato de potasio, $KClO_4$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KClO_4\text{(aq)} \rightarrow K^+\text{(aq)} + ClO_4^-\text{(aq)}$$

Los iones K^+ y ClO_4^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos iones H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O, por lo tanto, la disolución tiene carácter neutro.

b) El cianuro de bario, $Ba(CN)_2$, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Ba(CN)_2\text{(aq)} \rightarrow Ba^{2+}\text{(aq)} + 2\ CN^-\text{(aq)}$$

▪ El ion Ba^{2+} es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion CN^- es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCN(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones OH^-, por lo tanto, la disolución tiene carácter básico.

c) El bromuro de amonio, NH_4Br, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4Br(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Br^-(aq)$$

▪ El ion Br^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones H_3O^+, por lo tanto, la disolución tiene carácter ácido.

8.15. ¿Qué volumen de una disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 14 será necesario para preparar un litro de otra de pH = 12 y cuántos mg de $Ba(OH)_2$ por litro contendrá esta última?

(Galicia 2003)

El $Ba(OH)_2$ es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociada de acuerdo con la ecuación:

$$Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

▪ Los valores del pOH y $[OH^-]$ de una disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 12 son, respectivamente:

$$pOH = 14 - 12 = 2{,}0 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 1{,}0\cdot10^{-2}\ M$$

De acuerdo con el balance materia la concentración de la disolución de $Ba(OH)_2$ será la mitad que la de OH^-:

$$c = \frac{1{,}0\cdot10^{-2}\ mol\ OH^-}{L}\cdot\frac{1\ mol\ Ba(OH)_2}{2\ mol\ OH^-} = 5{,}0\cdot10^{-3}\ M$$

▪ Análogamente, para una disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 14 son, se tienen:

$$pOH = 14 - 14 = 0{,}0 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 1{,}0\ M$$

y la concentración de la disolución de $Ba(OH)_2$:

$$c' = \frac{1{,}0\ mol\ OH^-}{L}\cdot\frac{1\ mol\ Ba(OH)_2}{2\ mol\ OH^-} = 0{,}50\ M$$

La masa de $Ba(OH)_2$ que contiene disuelto 1,0 L de disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 12 es:

$$1{,}0\ L\ Ba(OH)_2\ 5{,}0\cdot10^{-3}\ M\cdot\frac{5{,}0\cdot10^{-3}\ mol\ Ba(OH)_2}{1\ L\ Ba(OH)_2\ 5{,}0\cdot10^{-3}\ M}\cdot\frac{171{,}3\ g\ Ba(OH)_2}{1\ mol\ Ba(OH)_2} = 0{,}86\ g\ Ba(OH)_2$$

Para preparar 1,0 L de disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 12 a partir de otra de pH = 14 el volumen que se necesita de esta es:

$$1{,}0\ L\ Ba(OH)_2\ 5{,}0\cdot10^{-3}\ M\cdot\frac{5{,}0\cdot10^{-3}\ mol\ Ba(OH)_2}{1\ L\ Ba(OH)_2\ 5{,}0\cdot10^{-3}\ M} = 5{,}0\cdot10^{-3}\ mol\ Ba(OH)_2$$

$$5{,}0\cdot10^{-3}\ mol\ Ba(OH)_2\cdot\frac{1\ L\ Ba(OH)_2\ 0{,}50\ M}{0{,}50\ mol\ Ba(OH)_2}\cdot\frac{10^3\ mL\ Ba(OH)_2\ 0{,}50\ M}{1\ L\ Ba(OH)_2\ 0{,}50\ M} = 10\ mL\ Ba(OH)_2\ 0{,}50\ M$$

8.16. Se prepara una disolución disolviendo 4,00 g de NaOH en 250 mL de agua.
a) Calcule el pH de la disolución.
b) Si ahora se diluye la disolución anterior hasta 2.000 mL, ¿cuál será el nuevo pH?
c) Si ahora se le añade 500 mL de disolución 0,500 M de ácido sulfúrico, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?
d) Calcule el volumen de disolución 0,100 M de ácido sulfúrico necesario para neutralizar 50,0 mL de la disolución inicial.

(Canarias 2003)

a) Si se disuelven 4,00 g de NaOH en 250 mL de H_2O la concentración de la disolución resultante, considerando que no existe variación apreciable de volumen, es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{4{,}00\ \text{g NaOH}}{0{,}250\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} = 0{,}400\ \text{M}$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociada según la ecuación:

$$\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0{,}400\ \text{M}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(0{,}400) = 0{,}400 \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 0{,}400 = 13{,}6$$

b) Si se diluye la disolución anterior hasta un volumen final de 2.000 mL, la concentración de la disolución resultante es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{4{,}00\ \text{g NaOH}}{2.000\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0500\ \text{M}$$

El pOH y pH de esta disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(0{,}0500) = 1{,}30 \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 1{,}30 = 12{,}7$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y H_2SO_4 es:

$$2\ \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de cada una de las sustancias es:

$$\left.\begin{array}{l} 4{,}00\ \text{g NaOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} = 100\ \text{mmol NaOH} \\[2ex] 500\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 0{,}50\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}500\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 0{,}500\ \text{M}} = 250\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{100\ \text{mmol NaOH}}{250\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 0{,}400$$

Como la relación molar es menor 2 quiere decir que sobra H_2SO_4, por lo que NaOH es el reactivo limitante.

Relacionando NaOH con H_2SO_4:

$$100\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{2\ \text{mmol NaOH}} = 50{,}0\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4$$

$$250\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4\ \text{(inicial)} - 50{,}0\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4\ \text{(consumido)} = 200\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4\ \text{(exceso)}$$

La concentración de la disolución resultante de H_2SO_4, considerando volúmenes aditivos, es:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{200\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{(500 + 2.000)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0800\ \text{M}$$

El sulfato de sodio formado, Na_2SO_4, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$Na_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ Sin cometer gran error, se puede afirmar que el ion SO_4^{2-} es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

Como ninguno de ambos iones se hidroliza, el pH del medio se debe a la disolución de H_2SO_4 sobrante, que como es un ácido fuerte, en disolución acuosa se disocia totalmente según la ecuación:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = 2\ [H_2SO_4] = 0{,}160\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\ (0{,}160) = 0{,}796$$

▪ Si en el enunciado se hubiese proporcionado el valor de la segunda constante de ionización del ácido sulfúrico, $K_{a_2} = 1{,}20 \cdot 10^{-2}$, este apartado se podría resolver de forma más rigurosa considerando el equilibrio que muestra la siguiente ecuación:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
$c_{inicial}$	0,0800	—	0,0800
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$0{,}0800 - x$	x	$0{,}0800 + x$

La expresión de la constante de acidez del HSO_4^- es:

$$K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\ [H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla se obtiene:

$$1{,}20 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0{,}0800 + x)}{(0{,}0800 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 9{,}46 \cdot 10^{-3}\ M$$

El valor de $[H_3O^+]$ que se obtiene es:

$$[H_3O^+] = (0{,}0800 + 9{,}46 \cdot 10^{-3})\ M = 0{,}0895\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\ (0{,}0895) = 1{,}05$$

d) Relacionando la disolución inicial de NaOH 0,400 M con H_2SO_4:

$$50{,}0\ mL\ NaOH\ 0{,}400\ M \cdot \frac{0{,}400\ mmol\ NaOH}{1\ mL\ NaOH\ 0{,}400\ M} \cdot \frac{1\ mmol\ H_2SO_4}{2\ mmol\ NaOH} = 10{,}0\ mmol\ H_2SO_4$$

Como para neutralizar el NaOH se utiliza una disolución de H_2SO_4 0,100 M:

$$10{,}0\ mmol\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mL\ H_2SO_4\ 0{,}100\ M}{0{,}100\ mmol\ H_2SO_4} = 100\ mL\ H_2SO_4\ 0{,}10\ M$$

8.17. La siguiente table muestra algunos indicadores ácido-base junto con su intervalo de viraje caracte

Indicador	Color a pH inferior	Intervalo de viraje (unidades de pH)	Color a pH superior
Anaranjado de metilo	anaranjado	3,1 – 4,4	amarillo
Rojo de metilo	rojo	4,2 – 6,3	amarillo
Azul de bromotimol	amarillo	6,0 – 7,6	azul
Fenolftaleína	incoloro	8,3 – 10,0	rojo

a) Indique qué colores muestran los indicadores cuando se añade, de forma independiente, a dos disoluciones distintas de concentración 0,010 M, una de HCl y otra de NaOH.
b1) Se añaden unas gotas de fenolftaleína a cierta disolución, quedando incolora. Indique, razonadamente, si con esta observación colorimétrica se puede asegurar que esta disolución es ácida o también puede ser neutra.
b2) Se añaden unas gotas de rojo de metilo a cierta disolución, quedando amarilla. Indique, razonadamente, como podría discernir si la disolución es neutra o básica.
c) Se añaden unas gotas de rojo de metilo a 25 mL de dos disoluciones distintas, una de ácido acético 0,10 M (pK_a = 4,74) y otra de hidróxido de sodio 0,020 M. Si se mezclan las dos y se agita, indique razonadamente el color que presentará la mezcla resultante suponiendo que los volúmenes son aditivos.

(Sevilla 2003)

a) El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado de acuerdo con la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0{,}010 \text{ M}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pH = -\log(0{,}010) = 2{,}0$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociada de acuerdo con la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}010 \text{ M}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(0{,}010) = 2{,}0 \qquad pH = 14{,}0 - 2{,}0 = 12{,}0$$

Al añadir los indicadores a las disoluciones de HCl (ácida) y de NaOH (básica) los colores que toman las disoluciones se muestran en la siguiente tabla:

Indicador	HCl (pH = 2,0)	NaOH (pH = 12,0)
Anaranjado de metilo	anaranjado	amarillo
Rojo de metilo	rojo	amarillo
Azul de bromotimol	amarillo	azul
Fenolftaleína	incoloro	rojo

b1) Si una cierta disolución se le añaden unas gotas de fenolftaleína y queda incolora se solo puede afirmar que su pH < 8,3; pero no se puede asegurar que sea ácida o neutra.

b2) Si una cierta disolución se le añaden unas gotas de rojo de metilo y toma color amarillo solo se puede afirmar que su pH > 6,3; pero no se puede asegurar que sea básica o neutra. Para poder asegurar esto último habría que medir el pH de dicha disolución con un pHmetro.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre ácido acético e hidróxido de sodio es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaOOCCH_3(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$25\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 2{,}50\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

$$25\ \text{mL}\ NaOH\ 0{,}020\ \text{M} \cdot \frac{0{,}020\ \text{mmol}\ NaOH}{1\ \text{mL}\ NaOH\ 0{,}020\ \text{M}} = 0{,}50\ \text{mmol}\ NaOH$$

Al mezclar ambas disoluciones, como la reacción es mol a mol y el NaOH se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando NaOH con CH_3COOH y CH_3COO^-, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[CH_3COOH] = \frac{5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH - 0{,}50\ \text{mmol}\ NaOH \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mmol}\ NaOH}}{(25 + 25)\ \text{mL}} = 0{,}040\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0{,}50\ \text{mmol}\ NaOH \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mmol}\ NaOH}}{(25 + 25)\ \text{mL}} = 0{,}010\ \text{M}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida **y** el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+]\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor del pH de esta disolución es:

$$pH = 4{,}74 + \log\left(\frac{0{,}010\ \text{M}}{0{,}040\ \text{M}}\right) = 4{,}14$$

Por tanto, al añadir unas gotas de rojo de metilo a la mezcla resultante esta tomará color rojo ya que el pH de la disolución (4,14) se encuentra por debajo de la zona de viraje del indicador (4,2 – 6,3).

8.18. Calcule el pH y el grado de disociación del ácido acético en una disolución que es simultáneamente 0,10 M en ácido ácetico y 0,050 M en ácido clorhídrico.
(Dato. K_a (ácido acético) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

(Asturias 2003)

▪ Cálculo del pH de la mezcla:

El ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado de acuerdo con la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

El ácido acético, CH_3COOH, abreviadamente HAc, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se trata de una disolución que contiene una mezcla de ambos ácidos con una concentración similar, se puede realizar, sin cometer gran error, la siguiente aproximación:

$$[H_3O^+]_{HCl} >> [H_3O^+]_{HAc} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+]_{HCl} \approx [H_3O^+]_{total}$$

Por tanto, el pH de la disolución resultante es:

$$pH = -\log(0{,}050) = 1{,}3$$

▪ Cálculo del grado de disociación del CH_3COOH en la mezcla:

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio del ácido débil es:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c_{inicial}$	0,10	—	0,050
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$0{,}10 - x$	x	$0{,}050 + x$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{x\cdot(0{,}050 + x)}{(0{,}10 - x)} \quad \rightarrow \quad x = [CH_3COO^-] = 3{,}6\cdot10^{-5}\ M$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0} = \frac{3{,}6\cdot10^{-5}\ M}{0{,}10\ M} = 3{,}6\cdot10^{-4} \rightarrow 0{,}036\ \%$$

8.19. Escriba los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies:
a) CN^-
b) ClO^-
c) NH_4^+
d) HCOOH
e) NH_3

(Canarias 2004)

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923):

▪ Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.

▪ Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) El ion CN^- es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza produciendo iones OH^- de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCN(aq) + OH^-(aq)$$

b) El ion ClO^- es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza produciendo iones OH^- de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HClO(aq) + OH^-(aq)$$

c) El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza produciendo iones H_3O^+ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

d) El HCOOH es un ácido débil que se disocia parcialmente en agua produciendo iones H_3O^+ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

e) El NH_3 es una base débil se disocia parcialmente en agua produciendo iones OH^- de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

8.20. ¿Cuál o cuáles de las siguientes sales disueltas en agua originan una disolución ácida? Justifique la respuesta.
a) NaCl
b) KCN
c) NH_4NO_3
d) KNO_3

(Canarias 2004)

a) El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones Na^+ y Cl^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O, por lo tanto, la disolución tiene carácter neutro.

b) El cianuro de potasio, KCN, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KCN(aq) \rightarrow K^+(aq) + CN^-(aq)$$

▪ El ion K^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion CN^- es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCN(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones OH^-, por lo tanto, la disolución tiene carácter básico.

c) El nitrato de amonio, NH_4NO_3, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

▪ El ion NO_3^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones H_3O^+, por lo tanto, la disolución tiene carácter ácido.

d) El nitrato de potasio, KNO_3, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KNO_3(aq) \rightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones K^+ y NO_3^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O, por lo tanto, la disolución tiene carácter neutro.

8.21. La aspirina se forma a partir del ácido salicílico, $C_6H_4OHCOOH$. Si la constante de ionización de dicho ácido es $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$, calcule el pH y el grado de disociación de una disolución de ácido salicílico que se obtiene al disolver una tableta de aspirina que contiene 0,50 g de dicho ácido en 100 mL de agua.

(Canarias 2004)

Suponiendo que al disolver el sólido no hay variación apreciable de volumen, la concentración de ácido salícilico en la disolución es:

$$c = \frac{0{,}50\ \text{g C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}}{138{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}036\ \text{M}$$

El ácido salicílico, abreviadamente HSal, es un ácido débil que en disolución acuosa está parcialmente de acuerdo con la ecuación:

$$\text{HSal(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{Sal}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{Sal}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSal}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Sal}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad [\text{SalH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es:

$$1{,}1\cdot10^{-3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0{,}036 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 5{,}8\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(5{,}8\cdot10^{-3}) = 2{,}2$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[\text{Sal}^-]}{[\text{SalH}]_0} = \frac{5{,}8\cdot10^{-3}\ \text{M}}{0{,}036\ \text{M}} = 0{,}16 \ \rightarrow\ 16\ \%$$

8.22. Calcule el pH que se obtiene al mezclar un litro de una disolución 0,25 M de acetato de sodio, NaOOCCH_3, con un litro de disolución 0,10 M de ácido clorhídrico. Considere que los volúmenes de ambas disoluciones son aditivos.
(Dato. Constante de disociación del ácido acético, $K_\text{a} = 1{,}7\cdot10^{-5}$).

(Galicia 2004)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl (ácido) y NaOOCCH_3 (base) es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOOCCH}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{CH}_3\text{COOH(aq)}$$

Para abreviar se representa el ácido acético CH_3COOH, por HAc, y el acetato de sodio NaOOCCH_3, por NaAc.

La cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{r} 1{,}0\ \text{L HCl 0,10 M} \cdot \dfrac{0{,}10\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,10 M}} = 0{,}10\ \text{mol HCl} \\[2ex] 1{,}0\ \text{L NaAc 0,25 M} \cdot \dfrac{0{,}25\ \text{mol NaAc}}{1\ \text{L NaAc 0,25 M}} = 0{,}25\ \text{mol NaAc} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{0{,}25\ \text{mol NaAc}}{0{,}10\ \text{mol HCl}} = 2{,}5$$

Como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que sobra NaAc, y que HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de NaAc consumida y la de HAc formada:

$$0{,}10\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaAc}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}10\ \text{mol NaAc}$$

$$0{,}25\ \text{mol NaAc (inicial)} - 0{,}10\ \text{mol NaAc (consumido)} = 0{,}15\ \text{mol NaAc (exceso)}$$

$$0{,}10\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HAc}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}10\ \text{mol HAc}$$

La mezcla formada por 0,15 mol de NaAc (base) y 0,10 mol de HAc (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que, considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de ambas especies son:

$$[\text{HAc}] = c_\text{a} = \frac{0{,}10\ \text{mol HAc}}{(1{,}0 + 1{,}0)\ \text{L disolución}} = 0{,}050\ \text{M}$$

$$[\text{NaAc}] = c_\text{s} = \frac{0{,}15\ \text{mol NaAc}}{(1{,}0 + 1{,}0)\ \text{L disolución}} = 0{,}075\ \text{M}$$

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$\text{HAc(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{Ac}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

$$\text{NaAc(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Ac}^-\text{(aq)}$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	HAc	Ac^-	H_3O^+
c_inicial	c_a	c_s	—
$c_\text{transformado}$	x	—	—
c_formado	—	x	x
$c_\text{equilibrio}$	$c_\text{a} - x$	$c_\text{s} - x$	x

La expresión de la constante K_a es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{Ac}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

Como el HAc es un ácido débil que está poco disociado, se puede considerar que $x \ll c_\text{a}$ y $x \ll c_\text{s}$, por lo que, sin cometer gran error, se pueden realizar las siguientes aproximaciones:

$$(c_\text{a} - x) \approx c_\text{a} \qquad \text{y} \qquad (c_\text{s} - x) \approx c_\text{s}$$

Teniendo en cuenta estas aproximaciones, la expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_\text{a} = \frac{c_\text{s}}{c_\text{a}}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

El valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que se obtiene es:

$$1{,}7 \cdot 10^{-5} = \frac{0{,}075\ \text{M}}{0{,}050\ \text{M}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}1 \cdot 10^{-5}) = 5{,}0$$

8.23. La morfina, un poderoso analgésico, es una base débil con un pK_b = 5,79. Representando la morfina por "Mor" y su ácido conjugado como "HMor" y sabiendo que la morfina es poco soluble en agua, pero el nitrato de morfina (HMorNO_3) es una sal muy soluble, calcule:
a) El pH de una disolución 2,0 M de nitrato de morfina.
b) La concentración de morfina de la disolución anterior.

(Asturias 2004)

a-b) El nitrato de morfina se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{HMorNO}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{HMor}^+\text{(aq)} + \text{NO}_3^-\text{(aq)}$$

▪ El ion NO_3^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion HMor^+ es el ácido conjugado de la base débil Mor y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$HMor^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows Mor(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[Mor]\,[H_3O^+]}{[HMor^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[Mor] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HMor^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de $HMorNO_3$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del catión se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(HMor^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(Mor)}} \qquad \text{aplicando logaritmos} \qquad pK_{a\,(HMor^+)} + pK_{b\,(Mor)} = 14{,}0$$

$$pK_{a\,(HMor^+)} = 14{,}0 - 5{,}79 = 8{,}21 \qquad \rightarrow \qquad K_{a\,(HMor^+)} = 6{,}17 \cdot 10^{-9}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La ecuación de la constante de acidez se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

El valor de la concentración de las especies iónicas de la disolución es:

$$6{,}17 \cdot 10^{-9} = \frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0\ M} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = [Mor] = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(1{,}1 \cdot 10^{-4}) = 4{,}0$$

8.24. Indique, razonando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:
a) NH_4Cl
b) $NaNO_3$
c) KBr
d) CH_3COOK

(Canarias 2005)

a) El cloruro de amonio, NH_4Cl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.
- El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones H_3O^+, por lo tanto, la disolución tiene carácter ácido.

b) El nitrato de sodio, $NaNO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones Na^+ y NO_3^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O, por lo tanto, la disolución tiene carácter neutro.

c) El bromuro de potasio, KBr, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KBr(aq) \rightarrow K^+(aq) + Br^-(aq)$$

Los iones K^+ y Br^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O, por lo tanto, la disolución tiene carácter neutro.

d) El acetato de potasio, CH_3COOK, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOK\,(aq) \rightarrow K^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

- El ion K^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones OH^-, por lo tanto, la disolución tiene carácter básico.

8.25. Complete las siguientes reacciones entre pares ácido-base conjugados de Brönsted-Lowry:
a) $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows$
b) $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrows$
c) $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows$
d) $H_3O^+ + CH_3COO^- \leftrightarrows$

(Canarias 2005)

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) El ion NH_4^+ (ácido) reacciona con el H_2O (base) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{ácido 1}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)} \leftrightarrows \underset{\text{base 1}}{NH_3(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)}$$

b) El ion NH_4^+ (ácido) reacciona con el ion OH^-(base) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{ácido 1}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{base 2}}{OH^-(aq)} \leftrightarrows \underset{\text{base 1}}{NH_3(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_2O(l)}$$

c) El ion CO_3^{2-} (base) reacciona con el H_2O (ácido) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{base 1}}{CO_3^{2-}(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_2O(l)} \leftrightarrows \underset{\text{ácido 1}}{HCO_3^-(aq)} + \underset{\text{base 2}}{OH^-(aq)}$$

d) El ion CH_3COO^- (base) reacciona con el H_3O^+ (ácido) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{base 1}}{CH_3COO^-(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)} \leftrightarrows \underset{\text{ácido 1}}{CH_3COOH(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)}$$

8.26. La codeína (COD) es un compuesto que se obtiene del opio y que se emplea para combatir la tos. Sabiendo que su $K_b = 1{,}0\cdot10^{-6}$, determine si:
a) ¿Es la codeína una base débil?
b) Calcule el pH y el grado de disociación de una disolución acuosa de una tableta de codeína cuya concentración es 0,020 M.

$$COD + H_2O \leftrightarrows HCOD^+ + OH^-$$

(Canarias 2005)

a) La codeína es una base débil ya que, de acuerdo con la ecuación propuesta, en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociada en iones. Por ese motivo presenta una constante de basicidad menor que la unidad:

$$K_b = \frac{[HCOD^+]\,[OH^-]}{[COD]} = 1{,}0\cdot10^{-6}$$

El pequeño valor de la constante quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda, y que en este, se encuentran presentes más moléculas de codeína sin disociar, COD, que moléculas de codeína protonadas, $HCOD^+$.

b) Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[HCOD^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [COD] = c - [OH^-]$$

siendo c la concentración inicial de COD.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$1{,}0\cdot10^{-6} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}020\ \text{M}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}4\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(1{,}4\cdot10^{-4}) = 3{,}9 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 3{,}9 = 10{,}1$$

El grado de disociación de la codeína es:

$$\alpha = \frac{[HCOD^+]}{[COD]_0} = \frac{1{,}4\cdot10^{-4}\ \text{M}}{0{,}020\ \text{M}} = 0{,}0070 \ \rightarrow\ 0{,}70\ \%$$

8.27. Se prepara una disolución de ácido acético ($K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$). añadiendo agua hasta que el pH = 3,0. El volumen final de la disolución es 0,400 L. Calcule:
a) La concentración molar del ácido en la disolución y la cantidad de ácido que contenía la misma.
b) El grado de disociación. Escriba el equilibrio que tiene lugar.
c) El volumen de disolución 1,00 M de hidróxido de sodio necesario para neutralizar totalmente la disolución.

(Asturias 2005) (Granada 2018)

a-b) El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de CH_3COOH.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Si la disolución tiene pH = 3,0:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El valor de la concentración inicial de la disolución es:

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{(1{,}0 \cdot 10^{-3})^2}{c - 1{,}0 \cdot 10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}057\ \text{M}$$

La masa de CH_3COOH disuelto es:

$$0{,}400\ \text{L disolución} \cdot \frac{0{,}057\ \text{mol } CH_3COOH}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g } CH_3COOH}{1\ \text{mol } CH_3COOH} = 1{,}4\ \text{g } CH_3COOH$$

El grado de disociación del CH_3COOH es:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{M}}{0{,}057\ \text{M}} = 0{,}018 \ \rightarrow\ 1{,}8\ \%$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y CH_3COOH es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de CH_3COOH a neutralizar es:

$$0{,}400\ \text{L } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M} \cdot \frac{10^3\ \text{mL } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M}}{1\ \text{L } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M}} \cdot \frac{0{,}057\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mL } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M}} = 23\ \text{mmol } CH_3COOH$$

Relacionando CH_3COOH con NaOH:

$$23\ \text{mmol } CH_3COOH \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol } CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH } 1{,}0\ \text{M}}{1{,}0\ \text{mmol NaOH}} = 23\ \text{mL NaOH } 1{,}0\ \text{M}$$

8.28. Una central térmica de producción de energía eléctrica libera 5,0 t de dióxido de azufre por hora a la atmósfera. En días húmedos, el SO_2 liberado reacciona con el oxígeno atmosférico y con el agua produciendo ácido sulfúrico.
A cierta distancia de la central térmica existe una laguna con un volumen de 5,0 hm^3. Un 1,0 % de todo el SO_2 producido durante un día precipita en forma de ácido sulfúrico sobre la laguna.
Calcular el pH de la laguna después de producirse la lluvia ácida. Debe suponerse el ácido sulfúrico está completamente disociado en el agua.

(Galicia 2005) (Castilla-La Mancha 2019)

La ecuación de química correspondiente al proceso de formación de lluvia ácida es:

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

La cantidad de SO_2 liberado durante un día en la combustión es:

$$24\ \text{h} \cdot \frac{5{,}0\ \text{t } SO_2}{\text{h}} \cdot \frac{10^6\ \text{g } SO_2}{1\ \text{t } SO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol } SO_2}{64{,}1\ \text{g } SO_2} = 1{,}9 \cdot 10^6\ \text{mol } SO_2$$

Relacionando SO_2 con H_2SO_4 teniendo en cuenta que la conversión es del 1,0 %:

$$1{,}9 \cdot 10^6\ \text{mol } SO_2 \cdot \frac{1{,}0\ \text{mol } SO_2\ (\text{reaccionado})}{100\ \text{mol } SO_2\ (\text{total})} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2SO_4}{1\ \text{mol } SO_2} = 1{,}9 \cdot 10^4\ \text{mol } H_2SO_4$$

Al ser el volumen de agua contenida en la laguna mucho mayor que el volumen de ácido que cae en la misma, se supone que no se produce variación apreciable de volumen, por lo tanto, la concentración molar de la disolución de H_2SO_4 formada es:

$$\frac{1{,}9\cdot10^4\ \text{mol}\ H_2SO_4}{5{,}0\ \text{hm}^3\ H_2O}\cdot\frac{1\ \text{hm}^3\ H_2O}{10^9\ \text{L}\ H_2O}=3{,}8\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

La ecuación química correspondiente a la disolución del ácido sulfúrico en agua considerando que se trata de un ácido fuerte completamente disociado es:

$$H_2SO_4(aq)+H_2O(l)\rightarrow 2\ H_3O^+(aq)+SO_4^{2-}(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+]=2\ [H_2SO_4]=2\cdot(3{,}8\cdot10^{-6}\ \text{M})=7{,}2\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH}=-\log(7{,}2\cdot10^{-6})=5{,}1$$

8.29. Se tienen 100 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,010 M y otros 100 mL de otra disolución 0,010 M de ácido acético. Si K_a para el ácido acético es $1{,}8\cdot10^{-5}$, calcule:
a) El pH de ambas disoluciones.
b) La variación que experimenta el pH de ambas disoluciones, si en las dos se añadiera agua hasta que el volumen resultante fuera 10 veces el volumen inicial.
c) El valor del pH de la disolución resultante de la mezcla de las dos disoluciones ácidas diluidas del apartado anterior.

(Castilla y León 2005) (Jaén 2019)

a) El ácido clorhídrico, HCl , es un ácido fuerte que en disolución acuosa se disocia totalmente según la ecuación:

$$HCl(aq)+H_2O(l)\rightarrow Cl^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

Según el balance de materia:

$$[HCl]_0=[H_3O^+]=0{,}010\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH}=-\log(0{,}010)=2{,}0$$

▪ El ácido acético, CH_3COOH, es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq)+H_2O(l)\leftrightarrows CH_3COO^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a=\frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-]=[H_3O^+]\qquad\text{y}\qquad[CH_3COOH]=c-[H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de CH_3COOH.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a=\frac{[H_3O^+]^2}{c-[H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}010\ \text{M}} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}2\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(4{,}2\cdot10^{-4}) = 3{,}4$$

b) Si se añade agua a ambas disoluciones hasta que el volumen final sea 10 veces el volumen inicial, la concentración de ambas disoluciones se hace 10 veces menor, es decir; $1{,}0\cdot10^{-3}$ M.

El cálculo del pH se realiza de la misma forma que en el apartado anterior.

▪ HCl $1{,}0\cdot10^{-3}$ M:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}0\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

La variación de pH que se produce por la dilución es

$$\Delta(\text{pH}) = (3{,}0 - 2{,}0) = 1{,}0$$

▪ CH_3COOH $1{,}0\cdot10^{-3}$ M:

Ahora ya no se puede hacer la aproximación del apartado anterior y el cálculo del pH es ligeramente diferente:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{(1{,}0\cdot10^{-3} - [H_3O^+])} \qquad \longrightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}3\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}3\cdot10^{-4}) = 3{,}9$$

La variación de pH que se produce por la dilución es

$$\Delta(\text{pH}) = (3{,}9 - 3{,}4) = 0{,}50$$

c) Si se mezclan ambas disoluciones ácidas se obtiene una disolución que contiene una mezcla de un ácido fuerte y otro débil con la misma concentración ($1{,}0\cdot10^{-3}$ M) por lo que se puede realizar la siguiente aproximación:

$$[H_3O^+]_{HCl} >> [H_3O^+]_{CH_3COOH} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+]_{HCl} \approx [H_3O^+]_{total}$$

El pH de la mezcla es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}0\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

Si no se realiza la aproximación para el cálculo del pH de la mezcla, es necesario partir del equilibrio correspondiente al ácido débil:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c_{inicial}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	—	$1{,}0\cdot10^{-3}$
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$1{,}0\cdot10^{-3} - x$	x	$1{,}0\cdot10^{-3} + x$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene el valor de x:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{x\cdot(1{,}0\cdot10^{-3} + x)}{(1{,}0\cdot10^{-3} - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}7\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$[H_3O^+] = (1{,}0\cdot10^{-3} + 1{,}7\cdot10^{-5}) \approx 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}0\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

Como se puede observar, el método riguroso del cálculo del pH conduce al mismo resultado que si se realiza la aproximación.

8.30. Ordene, de menor a mayor pH, las disoluciones acuosas de las siguientes sales:
a) NH_4F
b) NaCl
c) NaClO

(Canarias 2006)

a) El fluoruro de amonio, NH_4F, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4F(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + F^-(aq)$$

▪ El ion F^- es la base conjugada del ácido débil HF y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$F^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HF(aq) + OH^-(aq)$$

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Para determinar el carácter ácido o básico de la disolución es necesario conocer el valor de las constantes de acidez y basicidad del HF y NH_3 respectivamente. Estas son:

$$K_{a\,(HF)} = 7{,}0\cdot10^{-4} \qquad K_{b\,(NH_3)} = 1{,}8\cdot10^{-5}$$

El valor de las constantes de basicidad y acidez (hidrólisis) de los respectivos conjugados, F^- y NH_4^+, son, respectivamente:

$$K_{b\,(F^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(HF)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{7{,}0\cdot10^{-4}} = 1{,}4\cdot10^{-11} \qquad K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}8\cdot10^{-10}$$

Como las concentraciones iniciales de ambas especies son idénticas, y $K_{a\,(NH_4^+)} > K_{b\,(F^-)}$, se producen más iones H_3O^+ que iones OH^-, por lo que la disolución resultante tiene carácter ácido y su $\text{pH} < 7$.

b) El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones Na^+ y Cl^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O y la disolución tiene carácter neutro y su $\text{pH} = 7$.

c) El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaClO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + ClO^-(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion ClO^- es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza según la ecuación:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HClO(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones OH^- por lo que la disolución tiene carácter básico y su $\text{pH} > 7$.

El orden creciente de pH de las disoluciones propuestas es:

$$NH_4F < NaCl < NaClO$$

8.31. Otro nombre de la niacina es ácido nicotínico, $HC_6H_4O_2N$, ($K_a = 1{,}4\cdot10^{-5}$), un miembro importante del grupo de la vitamina B. Calcule:
a) El grado de disociación de dicho ácido en una disolución que se prepara disolviendo 0,10 mol de ácido nicotínico, HNic, en agua hasta obtener medio litro de disolución.
b) El pH de la disolución.

(Canarias 2006)

a-b) El ácido nicotínico, $HC_6H_4O_2N$, abreviadamente HNic, es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$HNic(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows Nic^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[Nic^-]\,[H_3O^+]}{[HNic]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [Nic^-] \qquad\qquad [HNic] = c - [H_3O^+]$$

donde c es la concentración de la disolución incial de HNic:

$$c = \frac{0{,}10 \text{ mol HNic}}{0{,}500 \text{ L disolución}} = 0{,}20 \text{ M}$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}4\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}20 \text{ M}} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = [Nic^-] = 1{,}7\cdot10^{-3} \text{ M}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[Nic^-]}{[HNic]_0} = \frac{1{,}7\cdot10^{-3} \text{ M}}{0{,}20 \text{ M}} = 8{,}5\cdot10^{-3} \rightarrow 0{,}85\ \%$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(1{,}7\cdot10^{-3}) = 2{,}8$$

8.32. Escriba una reacción química que explique por qué las siguientes especies en disolución acuosa dan lugar a una disolución básica.
a) NO_2^-
b) CO_3^{2-}
c) HCO_3^-

(Canarias 2006)

a) El ion NO_2^- es la base conjugada del ácido débil HNO_2 y se hidroliza según la ecuación:

$$NO_2^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HNO_2(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones OH^-, por lo tanto, la disolución es básica.

b) El ion CO_3^{2-} es la base conjugada del ácido débil HCO_3^- y se hidroliza según la ecuación:

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones OH^-, por lo tanto, la disolución es básica.

c) El ion HCO_3^- es una especie anfótera que en medio ácido produce iones OH^- según la ecuación:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones OH^-, por lo tanto, la disolución es básica.

8.33. Para defenderse, las hormigas utilizan dos medios; sus mandíbulas y la proyección de ácido fórmico (ácido metanoico). Cuando una hormiga se siente amenazada puede proyectar sobre su enemigo ácido fórmico a más de 30 cm.
a) En un matraz aforado de 100 mL se introduce una masa *m* de ácido fórmico, se añade agua destilada, se agita, se disuelve y se completa hasta el enrase. Se dispone entonces de una disolución cuya concentración molar vale 0,0100 M. ¿Cuánto vale *m*?
b) Escriba la fórmula de la base conjugada del ácido fórmico.
c) Calcule el valor de su constante de acidez sabiendo que el pH de la disolución preparada vale 2,92.
d) Explique si la molécula de ácido fórmico tiene un carbono quiral o asimétrico.
e) Si se hace reaccionar 10,0 mL de la disolución acuosa preparada de ácido fórmico con 10,0 mL de disolución de hidróxido sódico 0,0100 M, ¿cuánto vale la concentración molar de la sal sódica que se forma? ¿Cuánto vale el pH de la disolución resultante?

(Galicia 2006) (Castilla-La Mancha 2016)

a) La masa de HCOOH disuelto es:

$$100 \text{ mL disolución} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{10^3 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}010 \text{ mol HCOOH}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{46{,}0 \text{ g HCOOH}}{1 \text{ mol HCOOH}} = 0{,}046 \text{ g HCOOH}$$

b) El ácido fórmico, HCOOH, es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$\underset{\text{ácido 1}}{HCOOH(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)} \leftrightarrows \underset{\text{base 1}}{HCOO^-(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)}$$

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923), la base conjugada del HCOOH es $HCOO^-$.

c) La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\,[H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] \qquad [HCOOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de HCOOH.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

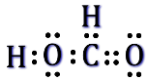
Si la disolución tiene pH = 2,92:

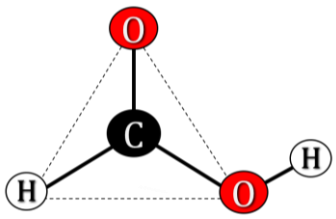
$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}92} \text{ M} = 1{,}20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(1{,}20 \cdot 10^{-3})^2}{(0{,}0100 - 1{,}20 \cdot 10^{-3})} = 1{,}64 \cdot 10^{-4}$$

d) La estructura del Lewis de la molécula de HCOOH es:





Según el modelo RPECV el HCOOH es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y forma geométrica es triangular plana.

Para que una sustancia sea quiral es preciso que posea cuatro sustituyentes diferentes unidos a un átomo de carbono, y en este caso solo hay tres, por lo tanto, el HCOOH no es quiral.

e) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCOOH es:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HCOOH(aq)} \rightarrow \text{NaHCOO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$10{,}0\ \text{mL HCOOH 0,0100 M} \cdot \frac{0{,}0100\ \text{mmol HCOOH}}{1\ \text{mL HCOOH 0,0100 M}} = 0{,}100\ \text{mmol HCOOH}$$

$$10{,}0\ \text{mL NaOH 0,0100 M} \cdot \frac{0{,}0100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,0100 M}} = 0{,}100\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol, se tienen cantidades estequiométricas, es decir, ambos reactivos se consumen completamente y la cantidad de NaHCOO formada es:

$$0{,}100\ \text{mmol HCOOH} \cdot \frac{1\ \text{mol NaHCOO}}{1\ \text{mol HCOOH}} = 0{,}100\ \text{mol NaHCOO}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de NaHCOO es:

$$c = \frac{0{,}100\ \text{mmol NaHCOO}}{(10{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL disolución}} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El formiato de sodio, NaHCOO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaHCOO(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{HCOO}^-\text{(aq)}$$

- El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion $HCOO^-$ es la base conjugada del ácido débil HCOOH y se hidroliza según la ecuación:

$$\text{HCOO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{HCOOH(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{HCOOH}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{HCOO}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

siendo c la concentración inicial de NaHCOO.

La expresión de la constante queda como:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion formiato se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{\text{b (HCOO}^-)} = \frac{K_\text{w}}{K_{\text{a (HCOOH)}}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}64 \cdot 10^{-4}} = 6{,}10 \cdot 10^{-11}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La ecuación de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$6{,}10 \cdot 10^{-11} = \frac{[OH^-]^2}{5{,}00 \cdot 10^{-3}\ M} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 5{,}52 \cdot 10^{-7}\ M$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(5{,}52 \cdot 10^{-7}) = 6{,}26 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14 - 6{,}26 = 7{,}74$$

8.34. Se disuelven 3,00 g de ácido acético en 500 mL de agua obteniéndose una disolución de pH = 2,87. Calcule:
a) La concentración de cada especie en el equilibrio.
b) La constante de disociación del ácido acético.
c) El porcentaje de ácido acético ionizado.
d) El volumen de disolución de hidróxido de sodio $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M necesario para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.

(Asturias 2006)

a) Suponiendo que la adición de CH_3COOH al agua no produce variación de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{3{,}00\ g\ CH_3COOH}{500\ mL\ disolución} \cdot \frac{1\ mol\ CH_3COOH}{60{,}0\ g\ CH_3COOH} \cdot \frac{10^3\ mL\ disolución}{1\ L\ disolución} = 0{,}100\ M$$

El CH_3COOH es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Si la disolución tiene pH = 2,87:

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}87} = 1{,}35 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$[CH_3COOH] = (0{,}100 - 1{,}35 \cdot 10^{-3})\ M = 9{,}87 \cdot 10^{-2}\ M$$

El valor de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{(1{,}35 \cdot 10^{-3})^2}{9{,}87 \cdot 10^{-2}} = 1{,}84 \cdot 10^{-5}$$

c) El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0} = \frac{1{,}35\cdot10^{-3}\ M}{0{,}100\ M} = 1{,}35\cdot10^{-2} \rightarrow 1{,}35\ \%$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y CH_3COOH es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando CH_3COOH con NaOH:

$$20\ mL\ CH_3COOH\ 0{,}100\ M \cdot \frac{0{,}100\ mmol\ CH_3COOH}{1\ mL\ CH_3COOH\ 0{,}100\ M} \cdot \frac{1\ mmol\ NaOH}{1\ mmol\ CH_3COOH} = 2{,}0\ mmol\ NaOH$$

Como se dispone de NaOH $1{,}0\cdot10^{-3}$ M:

$$2{,}0\ mmol\ NaOH \cdot \frac{1\ mL\ NaOH\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ M}{1{,}0\cdot10^{-3}\ mmol\ NaOH} = 2{,}0\cdot10^{3}\ mL\ NaOH\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ M$$

(Problema similar al propuesto en Asturias 2005).

8.35. Responda, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:
a) El ion hidrogenocarbonato, HCO_3^-, puede tener comportamiento anfótero.
b) Un zumo de naranja tiene pH = 3,2. ¿Cuál es la concentración de iones H_3O^+? ¿Y la de iones OH^-?
c) Al disolver una sal en agua ¿se puede tener un pH básico?

(Canarias 2007)

a) Una sustancia es anfótera cuando es capaz de actuar tanto como ácido o como base. El ion hidrogenocarbonato, HCO_3^-, es un ejemplo típico de anfótero.

▪ Frente a una base cede protones y el HCO_3^- se comporta como ácido:

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \leftrightarrows CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

▪ Frente a un ácido capta protones y el HCO_3^- se comporta como base:

$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \leftrightarrows H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

b) Si el zumo de naranja tiene pH = 3,2:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3{,}2}\ M = 6{,}3\cdot10^{-4}\ M$$

El producto iónico del agua proporciona la relación entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ en cualquier disolución acuosa:

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w$$

a partir de la misma se puede calcular el valor de $[OH^-]$ de la disolución:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{6{,}3\cdot10^{-4}} = 1{,}6\cdot10^{-11}\ M$$

c) Para que la disolución de una sal en agua tenga un pH básico es necesario que la sal proceda de una base fuerte y de un ácido débil, como por ejemplo, NaF. La disolución del NaF en agua produce la ionización de la sal de acuerdo con la ecuación:

$$NaF(aq) \rightarrow Na^+(aq) + F^-(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion F^- es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza según la ecuación:

$$F^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HF(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones OH^- por lo que la disolución tiene carácter básico y su pH > 7.

8.36. A partir de los valores de K_a que se indican, razone en qué sentido se desplazaría el siguiente equilibrio:

$$HCN + F^- \leftrightarrows CN^- + HF$$

(Datos. K_a (HF) = 6,8·10^{-4} y K_a (HCN) = 4,9·10^{-10}).

(Canarias 2007)

Para poder determinar en qué sentido se desplaza el equilibrio se ha de tener en cuenta los valores de las constantes de acidez de cada uno de los ácidos implicados en el mismo.

Las ecuaciones químicas correspondientes a los dos ácidos y las expresiones de sus reactivas constantes de acidez son:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CN^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a\,(HCN)} = \frac{[CN^-]\,[H_3O^+]}{[HCN]}$$

$$HF(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows F^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a\,(HF)} = \frac{[F^-]\,[H_3O^+]}{[HF]}$$

Despejando $[H_3O^+]$ en ambas expresiones e igualando se obtiene:

$$K_{a\,(HCN)}\frac{[HCN]}{[CN^-]} = K_{a\,(HF)}\frac{[HF]}{[F^-]}$$

Ordenando la ecuación anterior se llega a la expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta:

$$\frac{K_{a\,(HCN)}}{K_{a\,(HF)}} = \frac{[CN^-]\,[HF]}{[HCN]\,[F^-]}$$

El valor de esta constante es:

$$K = \frac{K_{a\,(HCN)}}{K_{a\,(HF)}} = \frac{4{,}9\cdot10^{-10}}{6{,}8\cdot10^{-4}} = 7{,}2\cdot10^{-7}$$

El pequeño valor obtenido para la constante de equilibrio indica que el equilibrio propuesto se encuentra desplazado hacia la izquierda. Esto quiere decir que el ácido fluorhídrico, HF, es un ácido mucho más fuerte que el ácido cianhídrico, HCN, y tiene mayor tendencia que este para ceder un protón.

8.37. Se tiene una disolución que contiene 2,45 g de la sal NaCN en 500 mL de agua. Calcule:
a) El pH de la disolución.
b) El porcentaje de sal hidrolizada.
(Dato. K_b (CN^-) = 2,04·10^{-5}).

(Canarias 2007)

a) Suponiendo que la adición de NaCN al agua no produce variación de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{2{,}45\text{ g NaCN}}{500\text{ mL disolución}}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol NaCN}}{49{,}0\text{ g NaCN}} = 0{,}100\text{ M}$$

El cianuro de sodio, NaCN, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCN(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CN^-(aq)$$

- El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion CN^- es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza según la ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCN(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\mathrm{HCN}] = [\mathrm{OH^-}] \qquad \text{y} \qquad [\mathrm{CN^-}] = c - [\mathrm{OH^-}]$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{c - [\mathrm{OH^-}]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\mathrm{b}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\mathrm{OH^-}] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[\mathrm{OH^-}]$ de la disolución es:

$$2{,}04\cdot10^{-5} = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{0{,}100\ \mathrm{M}} \qquad \rightarrow \qquad [\mathrm{OH^-}] = 1{,}43\cdot10^{-3}\ \mathrm{M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\mathrm{pOH} = -\log\,(1{,}43\cdot10^{-3}) = 2{,}85 \qquad \rightarrow \qquad \mathrm{pH} = 14{,}0 - 2{,}85 = 11{,}2$$

b) El grado de hidrólisis del cianuro es:

$$\alpha = \frac{[\mathrm{HCN}]}{[\mathrm{CN^-}]_0} = \frac{1{,}43\cdot10^{-3}\ \mathrm{M}}{0{,}100\ \mathrm{M}} = 1{,}43\cdot10^{-2} \rightarrow 1{,}43\ \%$$

8.38. La realización de un ejercicio físico da lugar a la formación de ácido láctico (HLac) en los músculos ¿Cuál sería el pH del fluido muscular cuando la concentración de ácido láctico es de $1{,}0\cdot10^{-3}$ M? (Dato. K_a (HLac) = $8{,}4\cdot10^{-4}$).

(Canarias 2007) (Galicia 2018)

El ácido láctico es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$\mathrm{HLac(aq)} + \mathrm{H_2O(l)} \leftrightarrows \mathrm{Lac^-(aq)} + \mathrm{H_3O^+(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Lac^-}]\,[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{HLac}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{Lac^-}] \qquad \text{y} \qquad [\mathrm{HLac}] = c - [\mathrm{H_3O^+}]$$

siendo c la concentración inicial de HLac.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{c - [\mathrm{H_3O^+}]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[\mathrm{H_3O^+}]$ de la disolución es:

$$8{,}4\cdot10^{-4} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{1{,}0\cdot10^{-3} - [\mathrm{H_3O^+}]} \qquad \rightarrow \qquad [\mathrm{H_3O^+}] = 5{,}9\cdot10^{-4}\ \mathrm{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\mathrm{pH} = -\log\,(5{,}9\cdot10^{-4}) = 3{,}2$$

(En Galicia 2018 se propone como cuestión multirrespuesta).

8.39. El azul de bromotimol es un indicador ácido-base. Cuando en la disolución hay un 90,9 % o más, de la forma molecular no ionizada, la disolución es claramente de color amarillo. En cambio, es suficiente la presencia de un 80,0 % de la forma ionizada para que la disolución sea claramente de color azul.
a) Determine el intervalo de pH para el viraje del color del indicador.
b) Si se mezclan 20 mL de ácido clorhídrico 0,030 M con 50 mL de hidróxido de sodio 0,010 M y se le añaden unas gotas del indicador azul de bromotimol, indique razonadamente cuál será el color de la disolución.
(Dato. Constante de acidez del azul de bromotimol a 25 °C, $K_a = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$).

(Galicia 2007)

a) A la vista del valor de su constante de acidez, el azul de bromotimol es un ácido débil. Llamando HAzB a su forma molecular y AzB^- a su forma ionizada, al disolver azul de bromotimol en agua este se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\underset{\text{amarillo}}{HAzB(aq)} + H_2O(l) \leftrightarrows \underset{\text{azul}}{AzB^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[AzB^-]\,[H_3O^+]}{[HAzB]}$$

Cuando en la disolución hay un 90,9 % de forma molecular, HAzB, quedará un 9,10 % de forma ionizada, AzB^-, y la disolución presentará color amarillo. Los valores de $[H_3O^+]$ y del pH en esta situación son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HAzB]}{[AzB^-]} = 1{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{90{,}9}{9{,}10} = 9{,}99 \cdot 10^{-7}\ \text{M}$$

$$pH = -\log\,(9{,}99 \cdot 10^{-7}) = 6{,}00$$

Por el contrario, cuando en la disolución hay un 80,0 % de forma ionizada del indicador, AzB^-, quedará un 20,0 % de forma molecular, HAzB, y la disolución presentará color color. Los valores de $[H_3O^+]$ y del pH en esta situación son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{20{,}0}{80{,}0} = 2{,}50 \cdot 10^{-8}\ \text{M}$$

$$pH = -\log\,(2{,}50 \cdot 10^{-8}) = 7{,}60$$

El indicador azul de bromotimol cambia de color en el intervalo de pH comprendido entre los valores:

$$6{,}00\ (\text{amarillo}) \leq pH \leq 7{,}60\ (\text{azul})$$

b) Se trata de la reacción de neutralización de un ácido fuerte, HCl, con una base fuerte, NaOH, cuya ecuación química es:

$$NaOH(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow NaHCOO(aq) + H_2O(l)$$

por lo que el color que presente la disolución, en las condiciones propuestas, se deberá a la especie que se encuentre en exceso en el medio, de acuerdo con el equilibrio escrito en el apartado a).

Las cantidades de HCl y de NaOH que se hacen reaccionar son:

$$20\ \text{mL HCl 0,030 M} \cdot \frac{0{,}030\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,030 M}} = 0{,}60\ \text{mmol HCl}$$

$$50\ \text{mL NaOH 0,010 M} \cdot \frac{0{,}010\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,010 M}} = 0{,}50\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y la cantidad de NaOH es menor, este el reactivo limitante que determina el pH de la disolución y el color que toma el indicador.

Relacionando NaOH con HCl:

$$0{,}50\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}50\ \text{mmol HCl}$$

$$0{,}60\ \text{mol HCl (inicial)} - 0{,}50\ \text{mmol HCl (consumido)} = 0{,}10\ \text{mol HCl (exceso)}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de HCl que resulta es:

$$\frac{0{,}10\ \text{mmol HCl}}{(20 + 50)\ \text{mL disolución}} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

▪ Respecto al cloruro de sodio formado, este se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Los iones Na^+ y Cl^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

De acuerdo con lo expuesto, esta sal no afecta al pH de la disolución.

▪ El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que en disolución acuosa se disocia totalmente de acuerdo con la ecuación:

$$\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}4 \cdot 10^{-3}) = 2{,}9$$

El indicador presentará color amarillo ya que la disolución tiene pH < 6,00.

8.40. Cuando 3,10 g de una muestra de nitrito de sodio se calientan con un exceso de cloruro de amonio, el volumen de nitrógeno recogido sobre agua a 22 °C es de 567,3 cm^3 medidos a 741 Torr. Se pide:
a) Ajuste la reacción que tiene lugar.
b) Determine el volumen que ocuparía el nitrógeno recogido, una vez seco, en condiciones normales.
c) Calcule la riqueza de la muestra de nitrito de sodio calentada.
d) Si el exceso de cloruro de amonio que fue de 4,7 g se lleva a 250 mL de agua pura, indique el pH de la disolución resultante.
(Datos. Presión de vapor del agua a 22 °C = 20,5 Torr; K_b (amoniaco) = 1,8·10^{-5}).

(Asturias 2007)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $NaNO_2$ y NH_4Cl es:

$$\text{NaNO}_2\text{(s)} + \text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{N}_2\text{(g)} + \text{NaCl(s)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

b) De acuerdo con la ecuación general de los gases ideales:

$$\frac{p_1\,V_1}{T_1} = \frac{p_2\,V_2}{T_2}$$

el volumen que ocupa el N_2(g) seco en condiciones normales es:

$$\frac{(741 - 20{,}5)\ \text{Torr} \cdot 567{,}3\ \text{cm}^3}{(22 + 273{,}15)\ \text{K}} = \frac{760\ \text{Torr} \cdot V_2}{273{,}15\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad V_2 = 498\ \text{cm}^3$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de N_2 desprendido es:

$$n = \frac{(741 - 20{,}5)\ \text{Torr} \cdot 567{,}3\ \text{cm}^3}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{Torr}} = 2{,}22 \cdot 10^{-3}\ \text{mol N}_2$$

Relacionando N_2 con $NaNO_2$:

$$2{,}22\cdot10^{-3}\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol NaNO}_2}{1\ \text{mol N}_2} \cdot \frac{69{,}0\ \text{g NaNO}_2}{1\ \text{mol NaNO}_2} = 1{,}53\ \text{g NaNO}_2$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1{,}53\ \text{g NaNO}_2}{3{,}10\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 49{,}5\ \%\ \text{NaNO}_2$$

d) La concentración molar de la disolución de NH_4Cl obtenida con la sustancia sobrante es:

$$c = \frac{4{,}7\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{250\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{ClNH}_4\text{Cl}} = 0{,}35\ \text{M}$$

y teniendo en cuenta que el cloruro de sodio formado no influye en el pH de la disolucion resultante, ya que este se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Los iones Na^+ y Cl^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Como ninguno de los iones se hidroliza esta sal no afecta al pH de la disolución.

El pH de la disolución resultante depende exclusivamente cloruro de amonio en exceso que queda al final de la reacción. Este se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NH}_4\text{Cl(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

▪ El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza produciendo iones H_3O^+ de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{NH}_3\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez del amonio es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{NH}_3]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad [\text{NH}_4^+] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo c la concentración inicial de NH_4Cl.

Sustituyendo la expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{\text{a}\,(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_\text{w}}{K_{\text{b}\,(\text{NH}_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}8\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\text{a}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$5{,}8\cdot10^{-10} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}35\ M} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}4\cdot10^{-5}\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(1{,}4\cdot10^{-5}) = 4{,}9$$

8.41. Se tiene amoniaco del 25 % de riqueza y densidad 0,91 g mL^{-1}. Calcule:
a) El volumen del mismo para preparar 1,00 L de disolución 0,200 M.
b) El pH de esta nueva disolución (K_b (NH_3) = 1,80·10^{-5}).
c) El pH de una disolución preparada con 0,50 g de cloruro de amonio y 250 mL de una disolución de amoniaco 0,010 M.

(Asturias 2007)

a) Para preparar 1,00 L de NH_3 0,200 M:

$$1{,}00\ L\ NH_3\ 0{,}200\ M \cdot \frac{0{,}200\ mol\ NH_3}{1\ L\ NH_3\ 0{,}200\ M} \cdot \frac{17{,}0\ g\ NH_3}{1\ mol\ NH_3} = 3{,}40\ g\ NH_3$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 25 %:

$$3{,}40\ g\ NH_3 \cdot \frac{100\ g\ NH_3\ 25\ \%}{25\ g\ NH_3} \cdot \frac{1mL\ NH_3\ 25\ \%}{0{,}91\ g\ NH_3\ 25\ \%} = 15\ mL\ NH_3\ 25\ \%$$

b) La ecuación química correspondiente a la ionización del NH_3 en disolución acuosa es:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo c la concentración inicial de NH_3.

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80\cdot10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}200\ M} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}90\cdot10^{-3}\ M$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log\,(1{,}90\cdot10^{-3}) = 2{,}72 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 2{,}72 = 11{,}3$$

c) La mezcla de NH_3 y NH_4Cl constituye una disolución reguladora y la ecuación química del equilibrio correspondiente a la misma es:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+\ (aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = K_b\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$pOH = pK_b + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \quad \rightarrow \quad pH = 14 - pK_b - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

donde el valor de $pK_{b\,(NH_3)}$ es:

$$pK_{b\,(NH_3)} = -\log(K_{b\,(NH_3)}) = -\log(1{,}80\cdot10^{-5}) = 4{,}74$$

La concentración de NH_4Cl suponiendo que al disolverlo en la disolución de NH_3 no hay variación de volumen es:

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl] = \frac{0{,}50\text{ g }NH_4Cl}{250\text{ mL disolución}}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol }NH_4Cl}{53{,}5\text{ g }NH_4Cl} = 0{,}037\text{ M}$$

El pH de la disolución reguladora es:

$$pH = 14 - 4{,}74 - \log\left(\frac{0{,}037\text{ M}}{0{,}010\text{ M}}\right) = 8{,}7$$

8.42. Sea un aminoácido, NH_2–CHR–CO_2H, cuyos valores de pK_a, para las funciones ácida y básica son $pK_1 = 5$ y $pK_2 = 8$, respectivamente. Teniendo en cuenta que la expresión matemática, que relaciona el pH de una disolución acuosa de un aminoácido en agua con los valores de pK_a de las funciones ácida y básica, es $pH = ½\,(pK_1 + pK_2)$.

a) En una disolución acuosa de este aminoácido, de concentración 10^{-1} M, ¿cuáles son los diversos iones presentes? Escriba los equilibrios (1) e (2), cuyas constantes de equilibrio son K_1 y K_2. Calcule la concentración de dichos iones.

b) Si a la disolución precedente se le añade una disolución de ácido clorhídrico, HCl de concentración c, ¿qué ocurrirá con los equilibrios (1) y (2)? ¿Cuál será el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración?

(Galicia 2008)

a) Las características de los aminoácidos están determinadas por la presencia en su estructura de un grupo amino y de un grupo carboxilo libres, lo que les confiere carácter anfótero.

Este carácter anfótero hace que al disolverse la molécula de aminoácido se establezca un proceso tautomérico cuya constante es del orden de 10^5 – 10^6, lo que indica que en disolución esté favorecido un ion dipolar frente a la especie neutra.

$$NH_2\text{–}CHR\text{–}COOH \leftrightarrows {}^+NH_3\text{–}CHR\text{–}COO^-$$

Debido a los grupos funcionales presentes en la molécula se establecen dos equilibrios ácido-base consecutivos que se muestran en la figura 1:

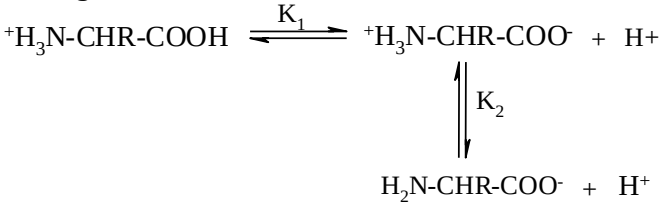


Figura 1

Un esquema más completo se muestra en la figura 2:

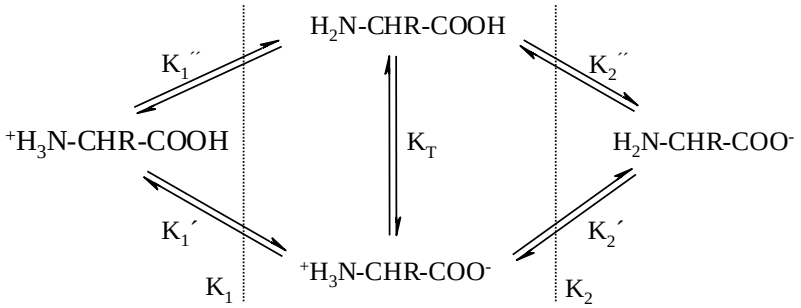


Figura 2

Por consiguiente, los iones presentes en el medio serían:

H^+, $^+NH_3-CHR-COO^-$, $^+NH_3-CHR-COOH$, OH^-

Además de los dos equilibrios anteriores correspondientes al aminoácido, es necesario tener en cuenta el equilibrio de disociación del agua:

$$2\ H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14}$$

Para calcular $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, bastará con tener en cuenta la expresión para el pH dada en el enunciado, los valores de pK_1 y pK_2, y además será necesario tener en cuenta la constante del equilibrio de disociación del agua:

$$\text{pH} = ½\ (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = ½\ (5 + 8) = 6{,}5$$

de donde se obtiene que los valores de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ de la disolución son:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6{,}5} = 3{,}2\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{3{,}16\cdot10^{-7}} = 3{,}2\cdot10^{-8}\ \text{M}$$

Para calcular la concentración de cada uno de los dos iones presentes es necesario utilizar cada una de las expresiones correspondientes a los equilibrios anteriores (esquema 1):

$$K_1 = \frac{[^+NH_3-CHR-COO^-]\,[H^+]}{[^+NH_3-CHR-COOH]} \quad \rightarrow \quad \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[^+NH_3-CHR-COO^-]}{[^+NH_3-CHR-COOH]} \quad \text{(I)}$$

$$K_2 = \frac{[NH_2-CHR-COO^-]\,[H^+]}{[^+NH_3-CHR-COO^-]} \quad \rightarrow \quad \frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[NH_2-CHR-COO^-]}{[^+NH_3-CHR-COO^-]} \quad \text{(II)}$$

De esta forma se llega a una relación entre las especies iónicas de los aminoácidos, para obtener la concentración de cada una de ellas será necesario realizar un balance de materia de los aminoácidos, teniendo en cuenta los equilibrios anteriores:

$$[NH_2-CHR-COOH]_t = [NH_2-CHR-COO^-] + [^+NH_3-CHR-COO^-] + [^+NH_3-CHR-COOH] \quad \text{(III)}$$

La concentración de las especies $NH_2-CHR-COO^-$ y $^+NH_3-CHR-COOH$ se despeja de las expresiones de K_2 e K_1 respectivamente y se sustituyen en la ecuación (III), obteniendo de esta forma:

$$[NH_2-CHR-COOH]_t = \frac{K_2}{[H^+]}[^+NH_3-CHR-COO^-] + [^+NH_3-CHR-COO^-] + \frac{[H^+]}{K_1}[^+NH_3-CHR-COO^-]$$

se obtiene:

$$[NH_2-CHR-COOH]_t = [^+NH_3-CHR-COO^-]\left(1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}\right)$$

de donde:

$$[^+NH_3-CHR-COO^-] = [NH_2-CHR-COOH]_t\left(\frac{K_1\,[H^+]}{K_1\,K_2 + K_1\,[H^+] + [H^+]^2}\right)$$

sustituyendo en la ecuación anterior:

$$[^{+}NH_3-CHR-COO^-] = 10^{-1} \cdot \frac{(10^{-5} \cdot 10^{-6,5})}{(10^{-5} \cdot 10^{-8}) + (10^{-5} \cdot 10^{-6,5}) + (10^{-6,5})^2} = 0{,}094 \text{ M}$$

De la ecuación (I) se obtiene:

$$[^{+}NH_3-CHR-COOH] = \frac{[H^+]}{K_1}[^{+}NH_3-CHR-COO^-] = \frac{10^{-6,5}}{10^{-5}} \cdot 0{,}094 = 2{,}97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

De la ecuación (II) se obtiene:

$$[NH_2-CHR-COO^-] = \frac{K_2}{[H^+]}[^{+}NH_3-CHR-COO^-] = \frac{10^{-8}}{10^{-6,5}} \cdot 0{,}094 = 2{,}97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) Tal como se indica en el apartado a), en la figura 1, la adición de HCl hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de la especie iónica: $^{+}NH_3-CHR-COOH$ y, por tanto el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración será la especie $NH_2-CHR-COO^-$.

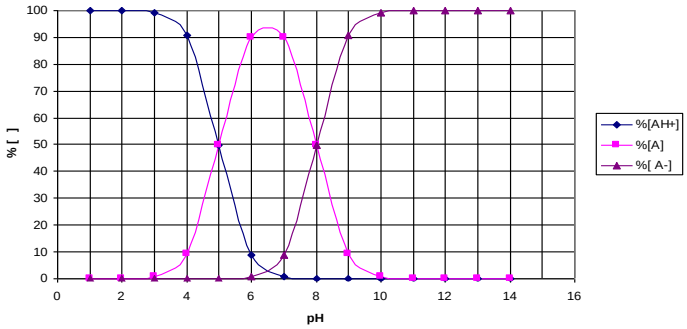


Figura 3

En la figura 3 se muestra la variación del pH frente a la cantidad de cada una de las especies del equilibrio.

8.43. Señale si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones justificando las respuestas.
Cuando a una disolución de amoníaco, NH_3, se le añade cloruro de amonio, NH_4Cl:
a) Aumenta el grado de disociación del amoníaco.
b) El pH disminuye.

(Canarias 2008)

El amoniaco, NH_3, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra disociada de acuerdo con la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

El cloruro de amonio, NH_4Cl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.
- El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Si a la disolución de NH_3 se le añade NH_4Cl, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el NH_4^+ añadido, es decir, que este reaccione con los iones OH^- y que se forme NH_3, por lo tanto, al alcanzarse de nuevo el equilibrio se observa que:

$$\left.\begin{array}{r}\text{disminuye } [OH^-] \\ \\ \text{aumenta } [NH_3]\end{array}\right\} \rightarrow \text{ el equilibrio queda desplazado hacia la izquierda}$$

a) Falso. El equilibrio se ha desplazado hacia la formación de NH_3 por lo que el grado de disociación de este disminuye.

b) Verdadero. El valor de $[OH^-]$ disminuye lo que hace que el valor de $[H_3O^+]$ aumente y, por lo tanto, el pH disminuya.

8.44. Discuta, razonadamente, las siguientes afirmaciones:
a) Si se añade agua destilada a una disolución de pH = 4, aumenta la concentración de protones.
b) Si se añade cloruro de amonio, NH_4Cl, a una disolución de pH = 7, disminuye el pH.

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

a) Falso. Si se añade agua destilada a la disolución disminuye su concentración y, por lo tanto, también disminuye $[H_3O^+]$.

b) Verdadero. El cloruro de amonio, NH_4Cl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.
- El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, si se añade NH_4Cl, aumenta $[H_3O^+]$, por lo tanto, el pH disminuye.

8.45. Se disuelven 6,80 g de amoniaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcule:
a) El pH de la disolución (K_b (amoniaco) = $1{,}80 \cdot 10^{-5}$).
b) El volumen de ácido sulfúrico 0,10 M que se necesitará para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.

(Canarias 2008)

a) Suponiendo que la disolver el amoniaco no hay variación apreciable de volumen, la concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{6{,}80 \text{ g } NH_3}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0{,}800 \text{ M}$$

El amoniaco, NH_3, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra disociada de acuerdo con la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}800\ M} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 3{,}88 \cdot 10^{-3}\ M$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(3{,}88 \cdot 10^{-3}) = 2{,}42 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14 - 2{,}42 = 11{,}6$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre NH_3 y H_2SO_4 es:

$$2\ NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando NH_3 con H_2SO_4:

$$20\ mL\ NH_3\ 0{,}80\ M \cdot \frac{0{,}800\ mmol\ NH_3}{1\ mL\ NH_3\ 0{,}800\ M} \cdot \frac{1\ mmol\ H_2SO_4}{2\ mmol\ NH_3} = 8{,}0\ mmol\ H_2SO_4$$

Como se dispone de disolución 0,10 M:

$$8{,}0\ mmol\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mL\ H_2SO_4\ 0{,}10\ M}{0{,}10\ mmol\ H_2SO_4\ 0{,}10\ M} = 80\ mL\ H_2SO_4\ 0{,}10\ M$$

8.46. En un laboratorio se tienen dos matraces, uno conteniendo 15 mL de HCl cuya concentración es 0,050 M y el otro 15 mL de ácido etanoico, CH_3COOH, de concentración 0,050 M. Calcule:
a) El pH de cada una de las dos disoluciones.
b) El volumen de agua que debe añadirse a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.
(Dato. K_a (CH_3COOH) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

(Canarias 2008) (Canarias 2011) (Granada 2019)

a) Se trata de dos disoluciones ácidas, HCl (ácido fuerte) completamente ionizado, y CH_3COOH (ácido débil) parcialmente ionizado. Como se dispone del mismo volumen de ambas disoluciones y las concentraciones iniciales respectivas son iguales, la disolución de HCl tiene mayor $[H_3O^+]$ lo que hace sea más ácida.

▪ El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado de acuerdo la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Haciendo un balance de materia se tiene que:

$$[HCl]_0 = [H_3O^+] = 0{,}050\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(0{,}050) = 1{,}3$$

▪ El CH_3COOH es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] \qquad y \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de CH_3COOH.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}050\ \text{M}} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 9{,}4\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

El pH de disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(9{,}4\cdot10^{-4}) = 3{,}0$$

b) Como la disolución de HCl, es más ácida, es decir tiene mayor $[H_3O^+]$, es a la que hay que añadir agua hasta que el valor de $[H_3O^+]$ se iguale al de la disolución de CH_3COOH.

La cantidad de H_3O^+ que contiene la disolución de HCl es:

$$15\ \text{mL HCl 0,050 M} \cdot \frac{0{,}050\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,050 M}} = 0{,}75\ \text{mmol HCl}$$

Considerando volúmenes aditivos el volumen de agua añadir es:

$$\frac{0{,}75\ \text{mmol HCl}}{(15 + V)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } H_3O^+}{1\ \text{mmol HCl}} = 9{,}4\cdot10^{-4}\ \text{M} \qquad \rightarrow \qquad V = 7{,}8\cdot10^2\ \text{mL } H_2O$$

8.47. a) A un estudiante de química le piden la concentración de ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, en un vaso de leche. Para ello determina la concentración de iones oxidanio obteniendo como resultado $3{,}09\cdot10^{-3}$ M. ¿Qué valor debería dar?
b) Le dicen que el pH de una taza de café (a 25 °C) es 5,12. ¿Cuál será la concentración de iones oxidanio en el café?
c) Si se mezclan 125 mL del café anterior con un volumen igual de leche, ¿cuál será el pH del café con leche obtenido?
(Datos. Considere que la leche es una disolución acuosa y que toda su acidez se debe al ácido láctico y que este es un ácido monoprótico. K_a (25 °C ácido láctico) = $1{,}40\cdot10^{-4}$. Suponga volúmenes aditivos).

(Canarias 2009)

a) El ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HC_3H_5O_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows C_3H_5O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-]\,[H_3O^+]}{[HC_3H_5O_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [C_3H_5O_3^-] \qquad \text{y} \qquad [HC_3H_5O_3] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de $HC_3H_5O_3$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de la concentración de la disolución es:

$$8{,}4\cdot10^{-4} = \frac{(3{,}09\cdot10^{-3})^2}{c - 3{,}09\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}071\ M$$

b) El valor de $[H_3O^+]$ para un café cuyo pH = 5,12 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5{,}12}\ M = 7{,}59\cdot10^{-6}\ M$$

c) Si a la leche (disolución de ácido láctico) se le añade café (ácido). De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los H_3O^+ añadidos, es decir hacia la formación de ácido láctico sin disociar. No obstante, como $[H_3O^+]_{leche} >> [H_3O^+]_{café}$ se puede considerar que el pH de la disolución resultante apenas disminuye y es el de la leche.

8.48. A 25 °C, una disolución 0,10 M de amoniaco tiene un pH de 11,12. Determine la constante de basicidad del amoniaco y la de acidez del ion amonio.

(Canarias 2009)

El amoniaco, NH_3, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Si la disolución que tiene un pH = 11,12:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11{,}12}\ M = 7{,}856\cdot10^{12}\ M$$

El valor de $[OH^-]$ de dicha disolución se calcula mediante la siguiente expresión:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{7{,}586\cdot10^{-12}} = 1{,}3\cdot10^{-3}\ M$$

El valor de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{(1{,}3\cdot10^{-3})^2}{0{,}10 - 1{,}3\cdot10^{-3}} = 1{,}7\cdot10^{-5}$$

La constante de acidez del NH_4^+ se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}7\cdot10^{-5}} = 5{,}9\cdot10^{-10}$$

8.49. a) Indique cómo será el pH de una disolución 1 M de:
a1) NaCl a2) CH_3COONa a3) NH_4Cl a4) CH_3COONH_4
b) En el caso de añadir unas gotas de NaOH 10^{-3} M a cada una de ellas, señale cómo variará el pH. Justifique las respuestas.
(Datos. K_b (NH_3) = K_a (CH_3COOH) = $1{,}8\cdot10^{-5}$)

(Canarias 2009)

a1) El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones Na^+ y Cl^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los H_3O^+ y OH^- del medio los suministra el H_2O y la disolución tiene carácter neutro, por tanto, pH = 7.

a2) El acetato de sodio, CH_3COONa, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COONa\ (aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones OH^-, por tanto, la disolución tiene carácter básico y su pH > 7.

a3) El cloruro de amonio, NH_4Cl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

▪ El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza según la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones H_3O^+, por tanto, la disolución tiene carácter ácido y su pH < 7.

a4) El acetato de amonio, CH_3COONH_4, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$CH_3COONH_4(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

▪ El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza según la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

▪ El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones H_3O^+ y OH^- procedentes de la hidrólisis doble de ambos iones de la sal. Además, como la fuerza de los iones es la misma ya que proceden de especies con igual valor de la constante, $K_a = K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$, y las concentraciones de las especies iniciales son idénticas, la cantidad de H_3O^+ y OH^- formados es la misma, por lo que la disolución tiene carácter neutro y su pH = 7 ya que lo proporciona el agua.

b) El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado según la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow OH^-(aq) + Na^+(aq)$$

Al añadir unas gotas de NaOH 10^{-3} M a la disolución 1 M de:

▪ NaCl (neutra), aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución, que se vuelve básica (pH > 7).

▪ CH_3COONa (básica), aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución, que sigue siendo básica (pH > 7).

▪ NH_4Cl (ácida), disminuye un poco la concentración de iones H_3O^+ en la disolución, que sigue siendo ácida (pH < 7).

▪ CH_3COONH_4 (neutra), aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución obtenida, que se vuelve básica (pH > 7).

8.50. El nitrato de amonio es un sólido blanco cristalino, obtenido por reacción a temperatura ambiente entre el NH_3(aq) y el HNO_3(aq), que se utiliza como fertilizante nitrogenado y explosivo. En la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido, a 250-260 °C, se obtiene agua y un gas incoloro, óxido de nitrógeno(I) (también llamado óxido de dinitrógeno u óxido nitroso), caracterizado por sus leves propiedades anestésicas.
a) Calcule el pH de la disolución de amoníaco (K_b = 1,80·10^{-5}), utilizada para la formación del nitrato de amonio, sabiendo que 2,00 g de NH_3, se disuelven en agua enrasando en un matraz aforado de 500 mL.
b) Escriba y ajuste la reacción de la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido.
c) Calcule la cantidad de nitrato de amonio del 90 % de pureza necesario para producir 200 mL de agua a 20 °C y 1,00 atm.

(Asturias 2009)

a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{2{,}00\ \text{g NH}_3}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}235\ \text{M}$$

El amoniaco, NH_3, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}235\ \text{M}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 2{,}06 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y el pH son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(2{,}06 \cdot 10^{-3}) = 2{,}69 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 2{,}69 = 11{,}3$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del NH_4NO_3(l) es:

$$NH_4NO_3(l) \rightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de H_2O a producir es:

$$n = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot 200\ \text{mL}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 8{,}32 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ H_2O$$

Relacionando H_2O y NH_4NO_3:

$$8{,}32 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3}{2\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3}{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3} = 0{,}333\ \text{g}\ NH_4NO_3$$

Como se dispone de NH_4NO_3 del 90 % de riqueza:

$$0{,}333\ \text{g}\ NH_4NO_3 \cdot \frac{100\ \text{g}\ NH_4NO_3\ 90\ \%}{90\ \text{g}\ NH_4NO_3} = 0{,}37\ \text{g}\ NH_4NO_3\ 90\ \%$$

8.51. Una disolución de ácido nitroso, HNO_2, ($K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$) tiene un pH = 2,5. Calcule:
a) La concentración de ácido nitroso inicial.
b) La concentración de ácido nitroso en el equilibrio.
c) El grado de disociación del ácido nitroso en estas condiciones, expresado en porcentaje.

(Canarias 2010)

a-b) El ácido nitroso, HNO_2, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[NO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HNO_2]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [NO_2^-] \qquad \text{y} \qquad [HNO_2] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Para una disolución cuyo pH = 2,5:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}5}\ \text{M} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de la concentración de la disolución es:

$$4{,}5 \cdot 10^{-4} = \frac{(3{,}2 \cdot 10^{-3})^2}{c - 3{,}2 \cdot 10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = [HNO_2]_0 = 0{,}025\ \text{M}$$

El valor de $[HNO_2]$ en el equilibrio es:

$$[HNO_2] = (0{,}025 - 3{,}2 \cdot 10^{-3})\ \text{M} = 0{,}022\ \text{M}$$

c) El grado de disociación del ácido HNO_2 es:

$$\alpha = \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]_0} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{M}}{0{,}025\ \text{M}} = 0{,}13 \quad \rightarrow \quad 13\ \%$$

8.52. Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido nítrico, HNO_3, del 36,0 % de riqueza y densidad 1,18 kg L^{-1}. Teniendo en cuenta que el ácido nítrico es un ácido fuerte, calcule:
a) La molaridad de la disolución de HNO_3 inicial.
b) El pH de la disolución resultante de añadir 5,00 mL de disolución de HNO_3 inicial a 600 mL de agua.
c) El pH de la disolución resultante de mezclar 125 mL de la disolución de HNO_3 del apartado anterior con 175 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,0750 M.

(Canarias 2010)

a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{36{,}0 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63{,}0 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ g disolución}}{1 \text{ kg disolución}} \cdot \frac{1{,}18 \text{ kg disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 6{,}74 \text{ M}$$

b) Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante después de la dilución de la disolución inicial es:

$$c = \frac{5{,}00 \text{ mL HNO}_3 \text{ 6,74 M}}{(600 + 5{,}00) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{6{,}74 \text{ mmol HNO}_3}{1 \text{ mL HNO}_3 \text{ 6,74 M}} = 0{,}0557 \text{ M}$$

El HNO_3 es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la siguiente ecuación:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HNO_3] = c = 0{,}0557 \text{ M}$$

El pH de dicha disolución es:

$$pH = -\log(0{,}0557) = 1{,}25$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre NaOH y HNO_3 es:

$$HNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de cada una de las sustancias que reaccionan es:

$$125 \text{ mL HNO}_3 \text{ 0,0557 M} \cdot \frac{0{,}0557 \text{ mmol HNO}_3}{1 \text{ mL HNO}_3 \text{ 0,0557 M}} = 6{,}96 \text{ mmol HNO}_3$$

$$175 \text{ mL NaOH 0,0750 M} \cdot \frac{0{,}0750 \text{ mL NaOH}}{1 \text{ mL NaOH 0,0750 M}} = 13{,}1 \text{ mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol, la sustancia que se encuentra en menor cantidad, el HNO_3 es el reactivo limitante que determina las cantidades formadas y en exceso.

Relacionando HNO_3 con NaOH:

$$6{,}96 \text{ mmol HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol HNO}_3} = 6{,}96 \text{ mmol NaOH}$$

$$13{,}1 \text{ mmol NaOH (inicial)} - 6{,}96 \text{ mmol NaOH (consumido)} = 6{,}0 \text{ mmol NaOH (exceso)}$$

La concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$c = \frac{6{,}16 \text{ mmol NaOH}}{(125 + 175) \text{ mL disolución}} = 0{,}0205 \text{ M}$$

El nitrato de sodio formado, $NaNO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones Na^+ y NO_3^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

De acuerdo con lo expuesto, la sal formada no inluye en el pH del medio y el valor de este lo proporciona la disolución formada por el NaOH sobrante. Este es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^{+}(aq) + OH^{-}(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[OH^{-}] = [NaOH] = c = 0{,}0205\ M$$

Los valores del pOH y el pH de dicha disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(0{,}0205) = 1{,}69 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 1{,}69 = 12{,}3$$

8.53. a) En la combustión completa de 9,20 g de un compuesto orgánico formado por C, H y O se han obtenido 4,48 L de CO_2 medidos en c.n. y 3,60 g de H_2O. Si la masa molar del compuesto es 46,0 g mol^{-1}, determine sus fórmulas empírica y molecular.
b) Una disolución acuosa de este compuesto orgánico presenta carácter ácido, lo que indica que dicho compuesto es un ácido orgánico. Para determinar la fórmula desarrollada de este compuesto se prepara una disolución acuosa disolviendo 0,92 g del mismo hasta un volumen total de 500 mL. Un volumen de 50 mL de esta disolución necesitan 40 mL de una disolución acuosa de KOH 0,050 M para su neutralización total. Determine la fórmula desarrollada del compuesto a partir del procedimiento siguiente:
b1) ¿Cuál es la molaridad de la disolución preparada? ¿Cuántos moles de dicho compuesto contendrán 50 mL de esta disolución?
b2) Escriba y ajuste la reacción de neutralización entre el ácido y la base.
b3) ¿Cuántos moles de KOH se han consumido en la reacción de neutralización?
b4) A partir de los resultados anteriores determine el número de hidrógenos de carácter ácido de dicho compuesto y en consecuencia establezca la fórmula desarrollada de este ácido carboxílico.
c) Considere la molécula de ácido fórmico, HCO_2H. Describa el tipo de hibridación y los tipos de enlace (σ y π) que debe considerarse para los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en esta molécula.
d) Establezca la fórmula desarrollada de un aldehído de 3 átomos de carbono que no presente hibridación sp^3.
e) Si la constante de disociación del ácido fórmico es $K_a = 2{,}0\cdot10^{-4}$, ¿cuál es el pH de una disolución acuosa 0,10 M de ácido fórmico?
f) Si se añaden 4,0 L de agua a un litro de una disolución acuosa 0,10 M de ácido fórmico, ¿ cuál será el valor del pH?
g) Si se añaden 5,0 mL de NaOH 1,0 M a 20 mL de una disolución 0,50 M de ácido fórmico, ¿ cuál será el valor del pH de la disolución obtenida?

(Sevilla 2010)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

- El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal:

$$\frac{4{,}48\ L\ CO_2}{9{,}20\ g\ X}\cdot\frac{1\ mol\ CO_2}{22{,}4\ L\ CO_2}\cdot\frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2}\cdot\frac{46{,}0\ g\ X}{1\ mol\ X} = 1\frac{mol\ C}{mol\ X}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O.

$$\frac{3{,}60\ g\ H_2O}{9{,}20\ g\ X}\cdot\frac{1\ mol\ H_2O}{18{,}0\ g\ H_2O}\cdot\frac{2\ mol\ H}{1\ mol\ H_2O}\cdot\frac{46{,}0\ g\ X}{1\ mol\ X} = 2\frac{mol\ H}{mol\ X}$$

- El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia.

$$\frac{46{,}0\ g\ X - \left(1\ mol\ C\cdot\frac{12\ g\ C}{1\ mol\ C}\right) - \left(2\ mol\ H\cdot\frac{1\ g\ H}{1\ mol\ H}\right)}{1\ mol\ X}\ g\ O\cdot\frac{1\ mol\ O}{16{,}0\ g\ O} = 2\frac{mol\ O}{mol\ X}$$

La fórmula molecular es CH_2O_2, y como no puede simplificarse se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es la misma.

b) La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{0{,}92\ \text{g X}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol X}}{46{,}0\ \text{g X}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}040\ \text{M}$$

La cantidad de ácido contenida en 50 mL de la disolución ácida es:

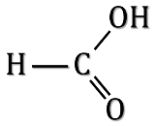
$$50\ \text{mL disolución} \cdot \frac{0{,}040\ \text{mmol X}}{1\ \text{mL disolución}} = 2{,}0\ \text{mmol X}$$

La cantidad de KOH contenida en los 40 mL de la disolución básica utilizada en la neutralización es:

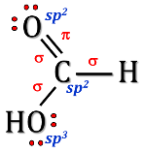
$$40\ \text{mL KOH 0,050 M} \cdot \frac{0{,}050\ \text{mmol KOH}}{1\ \text{mL KOH 0,050 M}} = 2{,}0\ \text{mmol KOH}$$

Como la relación molar ácido/base es 1/1 quiere decir la sustancia desconocida X es un ácido monocarboxílico, CH_2O_2, que posee un único hidrógeno ácido y la ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CH_2O_2(aq) + KOH(aq) \rightarrow KCHO_2(aq) + H_2O(l)$$

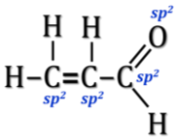


A la vista de los resultados obtenidos en el análisis, el compuesto desconocido X es el ácido metanoico o fórmico, cuya fórmula desarrollada es la que muestra la imagen.



c) La imagen muestra la estructura de esta sustancia en la que se observa que el grupo carboxilo está formado por un grupo carbonilo en el que los átomos de carbono y de oxígeno presentan hibridación sp^2 y ambos se encuentran unidos por un doble enlace formado por un enlace σ y otro π.

El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo tiene hibridación sp^3 ya que su enlace con el carbono es sencillo.



d) La imagen muestra la estructura de un aldehído en la que se observa que todos los átomos de carbono y de oxígeno presentan un doble enlace, motivo por el que dichos átomos deben presentar hibridación sp^2.

e) El ácido fórmico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] \qquad \text{y} \qquad [HCOOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$2{,}0\cdot10^{-4} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}5\cdot10^{-3}\ M$$

El valor del pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(4{,}5\cdot10^{-3}) = 2{,}4$$

f) Considerando volúmenes aditivos la concentración molar de la disolución resultante después de la dilución es:

$$c = \frac{1\ L\ HCOOH\ 0{,}10\ M}{(1+4)\ L\ disolución}\cdot\frac{0{,}10\ mol\ HCOOH}{1\ L\ HCOOH\ 0{,}10\ M} = 0{,}020\ M$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$2{,}0\cdot10^{-4} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}020} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 2{,}0\cdot10^{-3}\ M$$

El valor del pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(2{,}0\cdot10^{-3}) = 2{,}7$$

g) Si a 20 mL de HCOOH 0,50 M se le añaden 5,0 mL de NaOH 1,0 M se produce la reacción que se muestra en la siguiente ecuación química:

$$NaOH(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow NaHCOO(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$20\ mL\ HCOOH\ 0{,}50\ M\cdot\frac{0{,}50\ mmol\ HCOOH}{1\ mL\ HCOOH\ 0{,}50\ M} = 10\ mmol\ HCOOH$$

$$5{,}0\ mL\ NaOH\ 1{,}0\ M\cdot\frac{1{,}0\ mmol\ NaOH}{1\ mL\ NaOH\ 1{,}0\ M} = 5{,}0\ mmol\ NaOH$$

Como la reacción es mol a mol y el NaOH se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando NaOH con HCOOH y $HCOO^-$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[HCOOH] = \frac{10\ mmol\ HCOOH - 5{,}0\ mmol\ NaOH\cdot\dfrac{1\ mmol\ HCOOH}{1\ mmol\ NaOH}}{(20+5{,}0)\ mL} = 0{,}20\ M$$

$$[HCOO^-] = \frac{5{,}0\ mmol\ NaOH\cdot\dfrac{1\ mmol\ HCOO^-}{1\ mmol\ NaOH}}{(20+5{,}0)\ mL} = 0{,}20\ M$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida **y** el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\,[H_3O^+]}{[HCOOH]} = [H_3O^+]\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$pH = pK_a + \log\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Como en este caso se cumple que:

$$[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-] = 0{,}20\ \text{M}$$

La expresión de la constante K_a queda como:

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

El valor del pK_a del ácido y del pH de la disolución resultante de la mezcla es:

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(2{,}0\cdot10^{-4}) = 3{,}7$$

8.54. Algunas lejías de uso doméstico son disoluciones acuosas al 5,0 % en peso de hipoclorito de sodio que está totalmente disociado en disolución. El ácido hipocloroso tiene un pK_a de 7,5.
a) ¿Cuál es la molaridad del hipoclorito de sodio en la lejía?
b) Formule la reacción del anión hipoclorito, ClO^-(aq), en agua.
c) Escriba la expresión de la constante de quilibrio de esa reacción ¿Qué símbolo se suele emplear para designar la constante de equilibrio de una reacción como esta? ¿Cuál es el valor númérico de la constante de equilibrio? Explique las respuestas.
d) Si se desea cambiar el pH de la lejía a 6,5 ¿habría que añadir hidróxido de sodio o ácido clorhídrico? Explique la respuesta.
e) En una lejía cuyo pH se ha ajustado a 6,5 ¿cuál es el valor del cociente entre base y ácido conjugado? (Dato. Suponga que la lejía tiene la densidad del agua).

(Galicia 2011)

a) La concentración molar de la disolución de lejía es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{g NaClO}}{100\ \text{g lejía}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaClO}}{74{,}5\ \text{g NaClO}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g lejía}}{1{,}0\ \text{mL lejía}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL lejía}}{1\ \text{L lejía}} = 0{,}67\ \text{M}$$

b) El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaClO(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{ClO}^-\text{(aq)}$$

- El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion ClO^- es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza según la ecuación:

$$\text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{HClO(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_{\text{b (ClO}^-)} = \frac{[\text{HClO}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad del ion hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{p}K_{\text{a (HClO)}} + \text{p}K_{\text{b (ClO}^-)} = \text{p}K_\text{w} \qquad \rightarrow \qquad \text{p}K_{\text{b (ClO}^-)} = 14 - 7{,}5 = 6{,}5$$

$$K_{\text{b (ClO}^-)} = 10^{-\text{p}K_\text{b}} = 10^{-6{,}5} = 3{,}2\cdot10^{-7}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\text{b}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$3{,}2\cdot10^{-7} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}67} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 4{,}6\cdot10^{-4}\ M$$

Los valores del pOH y el pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(4{,}6\cdot10^{-4}) = 3{,}3 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14 - 3{,}3 = 10{,}7$$

d) Si se desea que el pH baje hasta 6,5 se debe añadir ácido clorhídrico, HCl, ya que los H_3O^+ liberados por el ácido reaccionan con los OH^- producidos en la hidrólisis del ClO^- de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$ClO^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$$

e) El valor de $[OH^-]$ para una lejía cuyo pH = 6,5 es:

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{14-pH} = 10^{-7{,}5}\ M$$

La relación base/ácido conjugado ($ClO^-/HClO$) se obtiene a partir de la constante de basicidad:

$$\frac{[ClO^-]}{[HClO]} = \frac{[OH^-]}{K_{b\,(ClO^-)}} = \frac{10^{-7{,}5}}{10^{-6{,}5}} = \frac{1}{10}$$

8.55. Se quiere preparar una disolución de ácido clorhídrico 0,100 M a partir de una disolución de ácido clorhídrico comercial contenido en un frasco en cuya etiqueta se lee que la densidad es aproximadamente 1,19 g mL^{-1} y de riqueza aproximada 37 % en masa.
a) Calcule la cantidad necesaria del ácido comercial para preparar 500 mL de disolución 0,10 M.
Al ser aproximados los datos recogidos en la etiqueta del frasco de ácido clorhídrico, hay que asegurarse de que la concentración es correcta, para lo que se toma una muestra de 0,150 g de carbonato de sodio anhidro, se disuelve en agua y se valora con la disolución ácida. En el punto final de la valoración se han consumido 25,9 mL de disolución de ácido clorhídrico 0,10 M.
b) Describa con detalle el procedimiento experimental para realizar la valoración.
c) ¿Qué error se ha cometido a la hora de preparar la disolución?
A la hora de realizar la valoración se ha dudado en la elección del indicador entre la fenolftaleína que vira de incoloro a rojo en el intervalo de pH de 8 a 10 o el verde de bromocresol que vira de amarillo a azul en el intervalo de pH de 4 a 6.
d) ¿Qué indicador es el adecuado para detectar correctamente el punto final de la valoración?

(Asturias 2011)

a) La cantidad de HCl necesario para preparar la disolución es:

$$500\ mL\ HCl\ 0{,}100\ M \cdot \frac{1\ L\ HCl\ 0{,}100\ M}{10^3\ mL\ HCl\ 0{,}100\ M} \cdot \frac{0{,}100\ mol\ HCl}{1\ L\ HCl\ 0{,}100\ M} \cdot \frac{36{,}5\ g\ HCl}{1\ mol\ HCl} = 1{,}8\ g\ HCl$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 37 % en masa y densidad 1,19 g mL^{-1}:

$$1{,}8\ g\ HCl \cdot \frac{100\ g\ HCl\ 37\ \%}{37\ g\ HCl} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 37\ \%}{1{,}19\ g\ HCl\ 37\ \%} = 4{,}1\ mL\ HCl\ 37\ \%$$

b) Para realizar la valoración, se pesa la muestra carbonato de sodio (patrón primario) en un matraz Erlenmeyer de 100 mL, se le añade un poco de agua destilada y se agita hasta su disolución. A continuación, se añaden dos gotas del indicador adecuado.

Se llena la bureta con la disolución de ácido clorhídrico 0,10 M, se quita el aire y se enrasa.

Se coloca el matraz Erlenmeyer con la disolución básica bajo la bureta, se abre la llave y deja caer, gota a gota, la disolución ácida, a la vez que se imprime un movimiento giratorio al matraz, hasta que el indicador cambie de color. En ese instante se lee el volumen de disolución ácida consumido.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre Na_2CO_3 y HCl es:

$$Na_2CO_3(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + H_2CO_3(aq)$$

Relacionando Na_2CO_3 y HCl se obtiene la concentración exacta de la disolución ácida:

$$\frac{0{,}150\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{25{,}9\ \text{mL disolución HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{106{,}0\ \text{g Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución HCl}}{1\ \text{L disolución HCl}} = 0{,}109\ \text{M}$$

El error relativo cometido al preparar la disolución ha sido:

$$\frac{(0{,}109 - 0{,}10)\ \text{M}}{0{,}109\ \text{M}} \cdot 100 = 8{,}3\ \%$$

d) Como se observa, los productos de la reacción son ácido carbónico, H_2CO_3, y cloruro de sodio, NaCl. Este último queda en forma iónica en la disolución resultante.

Los iones Na^+ y Cl^- son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan y por ello no afectan al pH de la disolución.

Sin embargo, el otro producto, ácido carbónico, H_2CO_3, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la ecuación:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones H_3O^+, por tanto, la disolución tiene carácter ácido y su pH < 7.

Por este motivo, el indicador adecuado para esta valoración tendrá que tener un pK_{ind} ácido, es decir, su zona de viraje deberá incluir el pH del punto final de la valoración. De acuerdo con este criterio, de los dos indicadores propuestos el más adecuado es el verde de bromocresol que vira entre pH 4 y 6, por lo que su pK_{ind} estará en torno a 5.

8.56. Una disolución acuosa de ácido acético 0,010 M está disociada en un 4,2 %. Calcule:
a) Su constante de ionización.
b) La concentración de una disolución ácido clorhídrico a preparar para tener un pH igual al de la disolución problema.

(Canarias 2012)

a) El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Si el ácido se encuentra disociado un 4,2 %:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 0{,}042 \cdot (0{,}010\ \text{M}) = 4{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

El valor de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{(4{,}2 \cdot 10^{-4})^2}{0{,}010 - 4{,}2 \cdot 10^{-4}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

b) Si ambas disoluciones tienen el mismo pH deben tener idéntico valor de $[H_3O^+]$. Como el ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte, se encuentra completamente disociado en iones según la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[HCl] = [H_3O^+] = [H_3O^+]_{CH_3COOH} = 4{,}2\cdot10^{-4}\ M$$

8.57. Considerando los valores aproximados de K_a de los ácidos HCN (10^{-10}), C_6H_5COOH (10^{-5}), $HClO_2$ (10^{-2}) y HF (10^{-4}), conteste razonadamente a las siguientes preguntas:
a) ¿Cuál es el orden de mayor a menor acidez en agua?
b) A igual concentración, ¿cuál de ellos presenta una disolución acuosa con menor pH?
c) Utilizando el equilibrio en disolución acuosa, ¿cuáles son sus bases conjugadas?
d) Ordene las bases conjugadas de mayor a menor basicidad.

(Canarias 2012)

a) La fuerza de un ácido viene determinada por el valor de su constante de acidez, K_a. Cuánto mayor es este valor mayor es su acidez. Por tanto, los ácidos propuestos ordenados de mayor a menor acidez son:

$$HClO_2\ (K_a = 10^{-2}) > HF\ (K_a = 10^{-4}) > C_6H_5COOH\ (K_a = 10^{-5}) > HCN\ (K_a = 10^{-10})$$

b) Como se trata de ácidos débiles, a igualdad de concentración, el valor de $[H_3O^+]$ y, por tanto, del pH, solo depende del valor la constante de acidez. Por este motivo, tendrá menor pH la disolución del ácido con mayor constante de acidez. En este caso, se trata del $HClO_2$.

c) De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923) los equilibrios en disolución acuosa de los ácidos propuestos permiten identificar a las bases conjugadas de cada uno de ellos:

$$\underset{\text{ácido}}{HCN(aq)} + H_2O(l) \leftrightarrows \underset{\text{base}}{CN^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{C_6H_5COOH(aq)} + H_2O(l) \leftrightarrows \underset{\text{base}}{C_6H_5COO^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{HClO_2(aq)} + H_2O(l) \leftrightarrows \underset{\text{base}}{ClO_2^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{HF(aq)} + H_2O(l) \leftrightarrows \underset{\text{base}}{F^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

b) La fuerza de una base viene determinada por el valor de su constante de basicidad, K_b. Cuánto mayor es este valor mayor es su basicidad y menor es el valor de la constante de acidez, K_a. Por este motivo, el orden de basicidad es el opuesto al orden de acidez.

Para calcular la constante de basicidad se usa la siguiente relación:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Por tanto, las bases conjugadas ordenadas de mayor a menor basicidad son:

$$CN^-\ (K_b = 10^{-4}) > C_6H_5COO^-\ (K_b = 10^{-9}) > F^-\ (K_b = 10^{-11}) > ClO_2^-\ (K_b = 10^{-12})$$

8.58. Un indicador para una reacción ácido–base suele ser un ácido débil, HIn (donde In representa indicador), que en su forma ácida tiene un color, mientras que su base conjugada, In^-, tiene un color distinto. Además, para que predomine un color, la forma asociada a ese color debe tener una concentración 10 veces superior a su forma conjugada.
Para el azul de bromotimol: HIn(aq) es amarillo e In^-(aq) es azul, y $K_a = 7{,}9\cdot10^{-8}$.
a) Escriba el correspondiente equilibrio de Brönsted–Lowry para este indicador en disolución acuosa y la expresión de la constante de acidez.
b) Explique el funcionamiento del indicador cuando se añade a una disolución ácida y cuando se añade a una disolución básica.
c) ¿A qué pH predomina la forma amarilla? ¿Y la azul?
d) ¿Serviría para realizar una valoración cuyo punto de equivalencia tiene un pH de 5? ¿Y si fuera de 7? Justifique la respuesta.

(Asturias 2012)

a) El azul de bromotimol es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado según el siguiente equilibrio:

$$\underset{\text{amarillo}}{HnI(aq)} + H_2O(l) \leftrightarrows \underset{\text{azul}}{In^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[In^-]\,[H_3O^+]}{[HIn]}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si se añade indicador HIn a una disolución ácida, aumenta el valor de $[H_3O^+]$ en el equilibrio. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el H_3O^+ en exceso, en este caso hacia la formación de HIn y la disolución toma color amarillo.

▪ Si se añade indicador HIn a una disolución básica, aumenta el valor de $[OH^-]$ en el equilibrio lo que hace disminuir el valor $[H_3O^+]$ ya que ambas especies se neutralizan entre sí. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se recupere el H_3O^+ en este caso hacia la formación de In^- y la disolución toma color azul.

c) El pK_a del indicador es:

$$pK_a = -\log K_a = -\log (7{,}9\cdot 10^{-8}) = 7{,}1$$

Esto quiere decir que para ese valor del pH se cumple que:

$$[In^-] = [HIn]$$

De acuerdo con lo explicado en el apartado anterior:

- Si pH < 7,1 predomina la forma HIn → color amarillo
- Si pH > 7,1 predomina la forma In^- → color azul

d) El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquel cuyo pK_a se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización. Por lo tanto, el azul de bromotimol no es el indicador adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga pH = 5; sin embargo, sí que sería el indicador adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga pH = 7.

8.59. Una muestra de 20 mL de una disolución de NaOH 0,50 M se mezcla con otra de 10 mL de NaOH 0,25 M. Calcule:
a) El pH de la disolución resultante.
b) El volumen de HCl del 20 % de riqueza y densidad 1,056 g cm^{-3} necesario para neutralizar la disolución obtenida.
c) La concentración de la disolución de HCl expresada en molaridad y g L^{-1}.

(Canarias 2013)

a) El hidróxido de sodio es una base fuerte que se encuentra completamente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

La cantidad de OH^- contenido en cada una de las disoluciones que se mezclan es:

$$20\text{ mL NaOH 0,50 M} \cdot \frac{0{,}50\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL NaOH 0,50 M}} \cdot \frac{1\text{ mmol OH}^-}{1\text{ mmol NaOH}} = 10\text{ mmol OH}^-$$

$$10\text{ mL NaOH 0,25 M} \cdot \frac{0{,}25\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL NaOH 0,25 M}} \cdot \frac{1\text{ mmol OH}^-}{1\text{ mmol NaOH}} = 2{,}5\text{ mmol OH}^-$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración molar de disolución resultante es:

$$\frac{(10 + 2{,}5)\ \text{mmol OH}^-}{(20 + 10)\ \text{mL disolución}} = 0{,}42\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH de esta disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}42) = 0{,}38 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 0{,}38 = 13{,}6$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCl es:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$12{,}5\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{10^3\ \text{mmol HCl}} = 0{,}0125\ \text{mol HCl}$$

El volumen de disolución de HCl del 20 % de riqueza que corresponde es:

$$0{,}0125\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 20 \%}}{20\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 20 \%}}{1{,}056\ \text{g HCl 20 \%}} = 2{,}2\ \text{mL HCl 20 \%}$$

c) La concentración de la disolución de HCl expresada como molaridad y g L^{-1} es:

$$\frac{20\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 20 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1{,}056\ \text{g HCl 20 \%}}{1\ \text{mL HCl 20 \%}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 20 \%}}{1\ \text{L HCl 20 \%}} = 5{,}8\ \text{M}$$

$$\frac{20\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 20 \%}} \cdot \frac{1{,}056\ \text{g HCl 20 \%}}{1\ \text{mL HCl 20 \%}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 20 \%}}{1\ \text{L HCl 20 \%}} = 211\ \text{g L}^{-1}$$

8.60. El análisis de un compuesto orgánico líquido determina que contiene 18,60 % de carbono; 1,55 % de hidrógeno; 24,81 % de oxígeno y el resto cloro.
a) Determine la fórmula empírica del compuesto.
b) Al evaporar 1,29 g de dicha sustancia en un recipiente cerrado, a la temperatura de 197 °C y presión atmosférica normal, estos ocupan un volumen de 385 mL. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?
c) Al disolver 2,064 g del compuesto, en estado líquido, en agua destilada sufiente para obtener 500 mL de disolución, se detecta que esta tiene carácter ácido; 50 mL de esta disolución se valoran con 32 mL de una disolución obtenida al disolver 2,0 g de hidróxido de sodio puro en agua destilada hasta conseguir un litro de disolución.
Escriba la posible ecuación química correspondiente a la reacción entre las sustancias e indique el número de moles de cada una de ellas que han reaccionado. ¿Cuál es el pH de la disolución de NaOH?
d) A 25 °C, se prepara una disolución acuosa 1,0 M del compuesto orgánico líquido y con pHmetro se determina el valor del pH resultando ser 0,70. A partir de esta información, justifique que se trata de un ácido débil y calcule el valor de sus constante de acidez y el grado de disociación del ácido.
e) Explique, en base a orbitales híbridos y enlaces σ y π, los enlaces intramoleculares del compuesto orgánico y justifique si es previsible o no la formación de enlaces de hidrógeno en disoluciones acuosas del mismo.

(Sevilla 2013)

a-b) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Considerando comportamiento ideal, la masa molar compuesto es:

$$M = \frac{(1{,}29\ \text{g X}) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (197 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 385\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 129\ \text{g mol}^{-1}$$

Tomando una base de cálculo de 100 g de compuesto X, la cantidad de cloro que este contiene es:

$$100\ \text{g X} - (18{,}60\ \text{g C} + 1{,}55\ \text{g H} + 24{,}81\ \text{g O}) = 55{,}04\ \text{g Cl}$$

Relacionando los contenidos de cada elemento con la masa molar:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{18{,}60\text{ g C}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}}\cdot\dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{55{,}04\text{ g Cl}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol Cl}}{35{,}5\text{ g Cl}}\cdot\dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=2\dfrac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{1{,}55\text{ g H}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}}\cdot\dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=2\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{24{,}81\text{ g O}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}}\cdot\dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}}=2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}}\end{array}\right\}\rightarrow\quad\text{fórmulas}\left\{\begin{array}{l}\text{molecular: }C_2Cl_2H_2O_2\\[2ex]\text{empírica: }(CClHO)_n\end{array}\right.$$

c) La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{2{,}064\text{ g X}}{500\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol X}}{129\text{ g X}}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}=0{,}0320\text{ M}$$

La molaridad de la disolución de NaOH es:

$$\frac{2{,}0\text{ g NaOH}}{1\text{ L disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol NaOH}}{40{,}0\text{ g NaOH}}=0{,}050\text{ M}$$

La cantidad de ácido contenida en 50 mL de la disolución ácida es:

$$50\text{ mL disolución}\cdot\frac{0{,}032\text{ mmol X}}{1\text{ mL disolución}}=1{,}6\text{ mmol X}$$

La cantidad de NaOH contenida en los 32 mL de la disolución básica utilizada en la neutralización es:

$$32\text{ mL NaOH }0{,}050\text{ M}\cdot\frac{0{,}050\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL NaOH }0{,}050\text{ M}}=1{,}6\text{ mmol NaOH}$$

Como la relación molar ácido/base es 1/1 quiere decir la sustancia desconocida X es un ácido monocarboxílico, $CHCl_2COOH$, que posee un único hidrógeno ácido y la ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CHCl_2COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCHCl_2COO(aq) + H_2O(l)$$

El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociada según la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con el balance materia :

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}050\text{ M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}050) = 1{,}3 \qquad\rightarrow\qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14{,}0 - 1{,}3 = 12{,}7$$

d) El ácido dicloroacético o dicloroetanoico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado en iones, ya que una disolución 1,0 M del mismo tiene un pH = 0,70; mientras que si se tratase de un ácido fuerte estaría completamente ionizado y el pH de dicha disolución debería ser 0. La ecuación que muestra la ionización parcial del ácido es la siguiente:

$$CHCl_2COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CHCl_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[H_3O^+] = [CHCl_2COO^-] \qquad \text{y} \qquad [CHCl_2COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Si la disolución tiene pH = 0,70:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-0,70}\ M = 0,20\ M$$

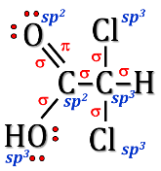
El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(0,20)^2}{(1,0 - 0,20)} = 5,0 \cdot 10^{-2}$$

El grado de disociación del ácido $CHCl_2COOH$ es:

$$\alpha = \frac{[CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]_0} = \frac{0,20\ M}{1,0\ M} = 0,20 \ \rightarrow \ 20\ \%$$

e) La imagen muestra la estructura de esta sustancia en la que se observa que el grupo carboxilo está formado por un grupo carbonilo en el que los átomos de carbono y de oxígeno presentan hibridación sp^2 y ambos se encuentran unidos por un doble enlace formado por un enlace σ y otro π.



El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y el otro átomo de carbono y los átomos de cloro tienen hibridación sp^3 ya que los enlaces que forman son sencillos del tipo σ.

El establecimiento de enlaces de hidrógeno entre el grupo carboxilo del ácido y las moléculas de agua explica la solubilidad del compuesto X en agua y con ello la formación de las disoluciones acuosas de este.

8.61. El ácido fórmico (ácido metanoico) es un líquido claro, de olor picante y penetrante, presente en el líquido de la picadura de las hormigas. Soluble en agua, alcohol y éter; es más ligero que el aire y se evapora más rápido que el agua. Sus vapores son letales para los ácaros por lo que se utiliza como acaricida, utilizando para ello dispositivos que permiten regular la evaporación del ácido.
a) Calcule la constante de acidez del ácido fórmico sabiendo que una disolución de ácido fórmico con una concentración de 10 g L^{-1} tiene un pH 2,2.
Una botella de ácido fórmico comercial, del 85,0 % en masa y densidad 1,195 g mL^{-1}, se dejó destapada accidentalmente durante varios días, por lo que para determinar la concentración correcta de la misma se procedió a su valoración con hidróxido de sodio. Para ello se toman 5,00 mL del ácido fórmico comercial, se introducen en un matraz Erlenmeyer y se diluyen con 20 mL de agua destilada. En el punto final de la valoración se han consumido 84,7 mL de una disolución de hidróxido de sodio 1,00 M.
b) ¿Cuál es la concentración molar actual de la disolución de la botella?
c) ¿Qué porcentaje del ácido inicial se ha evaporado?
A la hora de realizar la valoración se ha dudado en la elección del indicador entre el azul de timol que vira de amarillo a azul en el intervalo de pH de 8,0 a 9,6 o el rojo de metilo que vira del rojo al amarillo en el intervalo de pH de 4,2 a 6,2.
d) ¿Qué indicador es el adecuado para detectar correctamente el punto final de la valoración?

(Asturias 2013)

a) La concentración molar de la disolución de HCOOH es:

$$c = \frac{10\ g\ HCOOH}{1,0\ L\ disolución} \cdot \frac{1\ mol\ HCOOH}{46,0\ g\ HCOOH} = 0,22\ M$$

El ácido fórmico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] \qquad \text{y} \qquad [HCOOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Para una disolución que tiene un pH = 2,2:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,2}\ \text{M} = 6,3\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(6,3\cdot10^{-3})^2}{0,22 - (6,3\cdot10^{-3})} = 1,9\cdot10^{-4}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCOOH es:

$$NaOH(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow NaHCOO(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HCOOH se obtiene la concentración de la disolución de HCOOH:

$$\frac{84,7\ \text{mL NaOH 1,00 M} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 1,00 M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol HCOOH}}{1\ \text{mmol NaOH}}}{5,00\ \text{mL disolución}} = 16,9\ \text{M}$$

c) La concentración de la disolución de HCOOH valorada expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{16,9\ \text{mol HCOOH}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{46,0\ \text{g HCOOH}}{1\ \text{mol HCOOH}} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mL disolución}}{1,195\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 65,0\ \%$$

La diferencia entre este valor y el que proporciona el enunciado representa la cantidad de sustancia que se ha evaporado de la botella:

85,0 % (teórico) – 65,0 % (experimental) = 20,0 % (evaporado)

d) El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquel cuyo pK_a se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización.

La única sustancia presente en el punto de equivalencia de la reacción estudiada es NaHCOO, sal que en disolución acuosa se encuentra ionizada según la ecuación:

$$NaHCOO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + HCOO^-(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion $HCOO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCOO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones OH^- por lo que el pH del punto de equivalencia de la valoración efectuada es bastante mayor que 7.

De los dos indicadores propuestos, el rojo de metilo (4,2 – 6,2) no es adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga pH > 7; sin embargo, el azul de timol (8,0 – 9,6) sí que es adecuado para esa volumetría.

8.62. Se determina el contenido de ácido acetilsalicílico, $C_8H_7O_2COOH$, en una aspirina de 650 mg, mediante una valoración con una disolución de NaOH 0,200 M.
a) Calcule la masa de NaOH que debe pesarse para preparar 250 mL de la disolución.
b) Escriba la reacción de neutralización.
c) Si se requieren 12,5 mL de la disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia, determine el porcentaje de ácido acetilsalicílico en la aspirina.
d) Determine el pH cuando se disuelve una aspirina en 250 mL de agua ($K_a = 2{,}64 \cdot 10^{-5}$).

(Castilla-La Mancha 2014)

a) La masa de NaOH necesaria para preparar la disolución valorante es:

$$250 \text{ mL NaOH 0,20 M} \cdot \frac{1 \text{ L NaOH 0,200 M}}{10^3 \text{ mL NaOH 0,200 M}} \cdot \frac{0{,}200 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH 0,200 M}} \cdot \frac{40{,}0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 2{,}00 \text{ g NaOH}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $C_8H_7O_2COOH$ es:

$$NaOH(aq) + C_8H_7O_2COOH(aq) \rightarrow C_8H_7O_2COONa(aq) + H_2O(l)$$

c) Relacionando NaOH con $C_8H_7O_2COOH$:

$$12{,}5 \text{ mL NaOH 0,200 M} \cdot \frac{0{,}200 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH 0,200 M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } C_8H_7O_2COOH}{1 \text{ mmol NaOH}} = 2{,}50 \text{ mmol } C_8H_7O_2COOH$$

La riqueza de la pastilla expresada como porcentaje en masa de $C_8H_7O_2COOH$ es:

$$\frac{2{,}50 \text{ mmol } C_8H_7O_2COOH}{650 \text{ mg aspirina}} \cdot \frac{180{,}0 \text{ mg } C_8H_7O_2COOH}{1 \text{ mmol } C_8H_7O_2COOH} \cdot 100 = 69{,}2 \text{ \%}$$

d) Suponiendo que la disolver el sólido no hay variación apreciable de volumen, la concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{2{,}50 \text{ mmol } C_8H_7O_2COOH}{250 \text{ mL disolución}} = 0{,}0100 \text{ M}$$

El ácido acetilsalicílico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_8H_7O_2COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows C_8H_7O_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_8H_7O_2COO^-]\,[H_3O^+]}{[C_8H_7O_2COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[C_8H_7O_2COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [C_8H_7O_2COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$2{,}64\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}0100\ M} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 5{,}14\cdot10^{-4}\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(5{,}14\cdot10^{-4}) = 3{,}29$$

8.63. El vinagre es una disolución que, entre otros componentes, contiene ácido acético. Es ampliamente utilizado para la conservación de alimentos y la cocina. La concentración de ácido acético del vinagre de mesa es típicamente 5 % mientras que una mayor concentración de hasta 18 % se utiliza como conservante. La palabra "vinagre" se deriva de aigre vin, que significa "vino agrio".
Una muestra de vinagre tiene una densidad de 1,05 g mL^{-1} y contiene 5,0 % en masa de ácido acético.
a) Si se toman 10,0 mL de esta muestra, indique lo que se debe hacer para preparar una solución de ácido acético 0,10 M.
b) Escriba la ecuación correspondiente a la disociación del ácido acético en la disolución anterior, escribiendo también la expresión para constante de equilibrio, K_a.
c) Deduzca una expresión que relacione la concentración del ion oxidanio con K_a y la concentración inicial del ácido.
d) Calcule el pH de la disolución obtenida en el apartado (a).
e) Calcule el pH de la disolución resultante si se añaden 5,0 mL de disolución de NaOH 0,10 M a 50,0 mL de la disolución de ácido acético 0,10 M.
f) Calcule el pH cuando a 50,0 mL de disolución 0,10 M de NaOH se añaden a 50,0 mL de la disolución 0,10 M de ácido acético.
(Dato. K_a (ácido acético) = 1,8·10^{-5}. Suponga que los volúmenes son aditivos).

(Asturias 2015)

a) La concentración inicial de ácido acético en el vinagre es:

$$c = \frac{5{,}0\ g\ CH_3COOH}{100\ g\ vinagre}\cdot\frac{1{,}05\ g\ vinagre}{1\ mL\ vinagre}\cdot\frac{1\ mol\ CH_3COOH}{60{,}0\ g\ CH_3COOH}\cdot\frac{10^3\ mL\ vinagre}{1\ L\ vinagre} = 0{,}88\ M$$

La cantidad de ácido acético contenida en la muestra de vinagre es:

$$10{,}0\ mL\ vinagre\cdot\frac{0{,}88\ mmol\ CH_3COOH}{1\ mL\ vinagre} = 8{,}8\ mmol\ CH_3COOH$$

Para preparar una disolución 0,10 M, esta cantidad de ácido acético debe diluirse hasta un volumen final de:

$$8{,}8\ mmol\ CH_3COOH\cdot\frac{1\ mL\ CH_3COOH\ 0{,}10\ M}{0{,}10\ mmol\ CH_3COOH} = 88\ mL\ CH_3COOH\ 0{,}10\ M$$

Por tanto, se deben tomar los 10,0 mL de vinagre y añadirles agua destilada hasta que el volumen final sea de 88 mL (este proceso resulta complicado hacerlo de forma correcta en el laboratorio ya que habrá que utilizar una probeta de 100 mL que tiene un error de ± 1 mL).

b) El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

c) Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad y \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

d) Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10\ \text{M}} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}3\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}3\cdot10^{-3}) = 2{,}9$$

e) Si a 50,0 mL de CH_3COOH 0,10 M se le añaden 5,0 mL de NaOH 0,10 M se produce la reacción que se muestra en la siguiente ecuación química:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaOOCCH_3(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$50\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

$$5{,}0\ \text{mL}\ NaOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ NaOH}{1\ \text{mL}\ NaOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 0{,}50\ \text{mmol}\ NaOH$$

Como la reacción es mol a mol y el NaOH se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando NaOH con CH_3COOH y CH_3COO^-, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[CH_3COOH] = \frac{5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH - 0{,}50\ \text{mmol}\ NaOH \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mmol}\ NaOH}}{(50{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}082\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0{,}50\ \text{mmol}\ NaOH \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mmol}\ NaOH}}{(50{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}0091\ \text{M}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+]\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor del pK_a del ácido es:

$$\text{p}K_a = -\log\,(1{,}8\cdot10^{-5}) = 4{,}7$$

El valor del pH de esta disolución es:

$$\text{pH} = 4{,}7 + \log\left(\frac{0{,}0091\ \text{M}}{0{,}082\ \text{M}}\right) = 3{,}7$$

f) Si a 50,0 mL de CH_3COOH 0,10 M se le añaden 50,0 mL de NaOH 0,10 M se produce misma reacción que en el apartado anterior.

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$50{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

$$50{,}0\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y se tienen cantidades estequiométricas, al final de la reacción se forman 5,0 mmol de $NaOOCCH_3$ con lo que, considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{mmol}\ NaOOCCH_3}{(50 + 50)\ \text{mL disolución}} = 0{,}50\ \text{M}$$

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH que se hidroliza según la siguiente ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato se calcula mediante la expresión:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] \approx c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$5{,}8 \cdot 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}50} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(1{,}7 \cdot 10^{-5}) = 4{,}8 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 4{,}8 = 9{,}2$$

8.64. A principios de junio se celebra en la localidad ourensana de Cenlle la exaltación de su vino tinto. Cenlle está situado entre los valles del Miño y del Avia, sus vinos tienen una personalidad única, gracias a una cuidada combinación de las diferentes variedades que se cultivan en esta zona perteneciente al Ribeiro como Denominación de Origen.
Carlos, vecino de esta localidad, pretende comercializar un vinagre a partir de este vino. En la elaboración del vinagre se produce ácido acético como producto de la fermentación acética del vino por acción de acetobacterias que combinan el alcohol del vino y el oxígeno del ambiente para producir ácido acético y agua. El Real Decreto 661/2012, de 13 de abril, por el que se establece la norma de calidad para la elaboración y comercialización de los vinagres establece un mínimo de acidez, expresada en gramos de acético por litro de vino (mínimo 60 g/L). Carlos nos ha pedido determinar si su vinagre está dentro de esta norma.
a) Se diluyen 4,5 mL de vinagre en 20 mL de agua destilada y se valora con 250 mL de NaOH 0,25 M, gastándose 24 mL de dicha disolución. Escriba la reacción de neutralización correspondiente e indique la cantidada de ácido acético en la disolución.
b) Determine si el vinagre que se está valorando cumple los requisitos de calidad indicados en el Real Decreto.
c) Calcule el pH del vinagre analizado.
d) ¿Cómo prepararía 300 mL de disolución de ácido acético a partir de ácido acético comercial para obtener la misma concentración que tiene el vinagre de la muestra?
e) Una disolución de 250 mL de ácido acético 0,100 M contiene 1,00 g de acetato de potasio (KCH_3COO) y $2{,}00\cdot10^{-3}$ mol de ácido clorhídrico. Indique la reacción que se produce y calcule el pH de la misma.
(Datos ácido acético. $K_a = 1{,}78\cdot10^{-5}$; densidad = 1,05 g cm^{-3}; pureza ácido comercial (glacial) = 100 %)

(Galicia 2015)

a-b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y CH_3COOH es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con CH_3COOH:

$$24\text{ mL NaOH 0,25 M}\cdot\frac{0{,}25\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL NaOH 0,25 M}}\cdot\frac{1\text{ mmol }CH_3COOH}{1\text{ mmol NaOH}} = 6{,}0\text{ mmol }CH_3COOH$$

$$6{,}0\text{ mmol }CH_3COOH\cdot\frac{60{,}0\text{ mg }CH_3COOH}{1\text{ mmol }CH_3COOH}\cdot\frac{1\text{ g }CH_3COOH}{10^3\text{ mg }CH_3COOH} = 0{,}36\text{ g }CH_3COOH$$

Relacionando la cantidad de ácido acético con la de vinagre se obtiene la riqueza de este:

$$\frac{0{,}36\text{ g }CH_3COOH}{4{,}5\text{ mL vinagre}}\cdot\frac{10^3\text{ mL vinagre}}{1\text{ mL vinagre}} = 80\text{ g L}^{-1}$$

Como se observa, el valor es superior a 60 g L^{-1}, por tanto, el vinagre cumple la norma del Real Decreto.

c) La concentración inicial de ácido acético en el vinagre analizado es:

$$c = \frac{6{,}0\text{ mmol }CH_3COOH}{4{,}5\text{ mL vinagre}} = 1{,}3\text{ M}$$

El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}78 \cdot 10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{1{,}3} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(4{,}8 \cdot 10^{-3}) = 2{,}3$$

d) La cantidad de ácido acético glacial que se necesita para preparar 300 mL de disolución de ácido acético con la misma concentración (1,3 M) que tiene el vinagre es:

$$300\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M}}{10^3\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M}} \cdot \frac{1{,}3\ \text{mol}\ CH_3COOH}{1\ \text{L}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M}} = 0{,}39\ \text{mol}\ CH_3COOH$$

$$0{,}39\ \text{mol}\ CH_3COOH \cdot \frac{60{,}0\ \text{g}\ CH_3COOH}{1\ \text{mol}\ CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ CH_3COOH}{1{,}05\ \text{g}\ CH_3COOH} = 23\ \text{mL}\ CH_3COOH$$

El proceso de preparación ofrece una dificultad, no existe ningún aparato de laboratorio, por ejemplo, un matraz aforado, que permita medir de forma exacta 300 mL de disolución.

e) La mezcla de $KOOCCH_3$ (base) y CH_3COOH (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que las concentraciones de ambas especies son, respectivamente:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{M}$$

Suponiendo que la adición de 1,00 g de $KOOCCH_3$ no produce una variación significativa del volumen:

$$[KOOCCH_3] = \frac{1{,}00\ \text{g}\ KOOCCH_3}{250\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ KOOCCH_3}{98{,}1\ \text{g}\ KOOCCH_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0408\ \text{M}$$

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$KOOCCH_3\ (aq) \rightarrow K^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor de $\text{p}K_a$ del ácido es:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log\,(1{,}78 \cdot 10^{-5}) = 4{,}75$$

Si a la disolución original se le añaden añaden $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol HCl se produce la siguiente reacción:

$$HCl(aq) + KOOCCH_3(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + KCl(aq)$$

Relacionando HCl con CH_3COOH y CH_3COO^-, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la adición del HCl son:

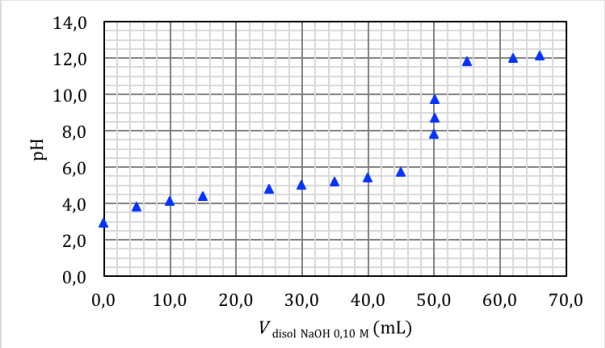
$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{M} + \frac{2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol HCl}\cdot\dfrac{1\ \text{mol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mol HCl}}}{250\ \text{mL}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0{,}108\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}0408\ \text{M} - \frac{2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol HCl}\cdot\dfrac{1\ \text{mol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mol HCl}}}{250\ \text{mL}} = 0{,}0328\ \text{M}$$

Sustituyendo en la ecuación de Henderson-Hasselbach se obtiene el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{0{,}0328\ \text{M}}{0{,}108\ \text{M}}\right) = 4{,}23$$

8.65. Se procede a la valoración de una disolución acuosa de un ácido monoprótico HA. Para ello se vierten 50,0 mL de la disolución del ácido en un matraz Erlenmeyer y se procede a la valoración con una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M. Los valores obtenidos se representan en la siguiente gráfica.



a) Justifique si el ácido HA es un ácido débil o fuerte.
Calcule:
b.1) La concentración inicial del ácido en la disolución acuosa.
b.2) La constante de disociación del ácido.
b.3) Las concentraciones de las especies químicas presentes en la disolución inicial del ácido.
b.4) El grado de disociación del ácido.
c) El pH después de haber añadido 80 mL de la disolución de hidróxido de sodio.
d) ¿En qué medida afecta al grado de disociación del ácido añadir agua hasta aumentar el volumen al doble?
e) Si se trata de un ácido carboxílico que contiene un 40,0 % de C y un 53,3 % de O, y su masa molar es 60 g mol^{-1}, determine la fórmula molecular del ácido.

(Asturias 2016)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HA y NaOH es:

$$HA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaA(aq) + H_2O(l)$$

a) La valoración de un ácido fuerte con una base fuerte da lugar a un pH = 7 en el punto de equivalencia. Según se observa en la gráfica, para este punto el pH ≈ 9. Esto indica que la base conjugada del ácido se hidroliza, por lo tanto, se trata de un ácido débil.

Alternativamente, puede observarse en el primer tramo de la gráfica que para una concentración inicial de ácido 0,10 M se obtiene un pH inicial de 3 al que sigue un tramo ascendente muy suave. Esto indica que el ácido no se encuentra totalmente disociado, por lo tanto, se trata de un ácido débil

b.1) Como la muestra inicial de ácido se ha neutralizado con 50,0 mL de NaOH 0,10 M, la cantidad de HA que contiene es:

$$50{,}0\ \text{mL NaOH 0,10 M}\cdot\frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,10 M}}\cdot\frac{1\ \text{mmol HA}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 5{,}0\ \text{mmol HA}$$

La concentración inicial de la disolución de HA es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{mmol HA}}{50\ \text{mL disolución}} = 0{,}10\ \text{M}$$

También se puede considerar correcto decir que al tratarse de un ácido monoprótico, la reacción transcurre mol a mol por lo que al consumir un volumen igual, las concentraciones deben ser iguales.

b.2) El cálculo de la constante de disociación del ácido débil HA puede hacerse de dos formas diferentes:

▪ Alternativa 1

Según se ha vista en el apartado a), en el punto de equivalencia (pH = 9) tiene lugar la hidrólisis de la base conjugada débil A^- del ácido débil HA de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HA(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HA] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [A^-] = c_{sal} - [OH^-]$$

siendo c la concentración inicial de la sal formada NaA.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de sal formada en el punto de equivalencia es:

$$c = \frac{5{,}0 \text{ mmol HA}}{(50{,}0 + 50{,}0) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol NaA}}{1 \text{ mmol HA}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } A^-}{1 \text{ mmol NaA}} = 0{,}050 \text{ M}$$

Los valores del pOH y $[OH^-]$ de una disolución con pH = 9,0 son, respectivamente:

$$\text{pOH} = 14 - 9{,}0 = 5{,}0 \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_b = \frac{(1{,}0 \cdot 10^{-5})^2}{(0{,}050 - 1{,}0 \cdot 10^{-5})} = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$$

La relación entre la constante de un ácido débil y su base conjugada viene dada por la siguiente expresión:

$$K_{a\,(HA)} = \frac{K_w}{K_{b\,(A^-)}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{2{,}0 \cdot 10^{-9}} = 5{,}0 \cdot 10^{-6}$$

▪ Alternativa 2

Según se ha vista en el aparatado a), en el punto de inicial (pH = 3) solo se encuentra el ácido débil HA que se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[A^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial del ácido HA.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de una disolución de pH = 3,0 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1{,}0\cdot10^{-3}\ M$$

El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(1{,}0\cdot10^{-3})^2}{(0{,}10 - 1{,}0\cdot10^{-3})} = 1{,}0\cdot10^{-5}$$

Nota: La discrepancia en el resultado obtenido para la constante K_a por las dos alternativas citadas se debe a la falta de precisión del pH inicial y del punto de equivalencia tomado. Si se tomase la constante como $1{,}0\cdot10^{-5}$, el pH en el punto de equivalencia sería de 8,8. Además, dado el valor tan pequeño de la constante, es correcto tomar cualquiera de las dos soluciones.

b.3) Considerando que el valor de la constante de disociación del ácido es $K_a = 1{,}0\cdot10^{-5}$ y los correspondiente balances y aproximaciones escritos en el apartado anterior, se puede calcular a partir de la expresión de la constante:

$$1{,}0\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10 - [H_3O^+]} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 9{,}95\cdot10^{-4}\ M$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = 9{,}95\cdot10^{-4}\ M \approx 1{,}0\cdot10^{-3}\ M$$

$$[HA] = (0{,}10 - 9{,}95\cdot10^{-4})\ M \approx 0{,}10\ M$$

Si se considera que el valor de la constante de disociación del ácido es $K_a = 5{,}0\cdot10^{-6}$, los resultados que se obtienen son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = 7{,}05\cdot10^{-4}\ M$$

$$[HA] = (0{,}10 - 7{,}05\cdot10^{-4})\ M \approx 0{,}10\ M$$

b.4) El grado de disociación del ácido para la alternativa 1 es:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{1{,}0\cdot10^{-3}\ M}{0{,}10\ M} = 0{,}010 \quad \rightarrow \quad 1{,}0\ \%$$

y para la alternativa 2 es:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{7{,}0\cdot10^{-4}\ M}{0{,}10\ M} = 7{,}0\cdot10^{-3} \quad \rightarrow \quad 0{,}70\ \%$$

c) Cuando se han añadido 80 mL de la disolución de NaOH ya se ha neutralizado todo el ácido, que se encontrará en forma de anión A^- (base débil) y, además, existirá un exceso de NaOH (base fuerte):

$$80\ mL\ NaOH\ 0{,}10\ M\cdot\frac{0{,}10\ mmol\ NaOH}{1\ mL\ NaOH\ 0{,}10\ M} - 5{,}0\ mmol\ HA\cdot\frac{1\ mmol\ NaOH}{1\ mmol\ HA} = 3{,}0\ mmol\ NaOH$$

En esta mezcla puede despreciarse, sin cometer gran error, la base débil, por lo tanto, se tiene una disolución de NaOH cuya concentración, considerando volúmenes aditivos, es:

$$\frac{3{,}0\ mmol\ NaOH}{(50{,}0 + 80)\ mL\ disolución} = 0{,}023\ M$$

El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociada según la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Según el balance materia :

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}023\ M$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}023) = 1{,}6 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14{,}0 - 1{,}6 = 12{,}4$$

d) Como las concentraciones disminuyen a la mitad, el cociente de reacción disminuye ya que en el numerador se encuentran concentraciones de dos especies, por tanto, el equilibrio se desplazará hacia la derecha aumentando el grado de disociación.

e) El porcentaje de hidrógeno en el ácido es, 100 % HA – (40,0 % C + 53,3 % O) = 6,7 % H

Para obtener la fórmula molecular de HA:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{40{,}0\text{ g C}}{100\text{ g HA}} \cdot \dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}} \cdot \dfrac{60\text{ g HA}}{1\text{ mol HA}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol HA}} \\[2ex] \dfrac{6{,}7\text{ g H}}{100\text{ g HA}} \cdot \dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}} \cdot \dfrac{60\text{ g HA}}{1\text{ mol HA}} = 4\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol HA}} \\[2ex] \dfrac{53{,}3\text{ g O}}{100\text{ g HA}} \cdot \dfrac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}} \cdot \dfrac{60\text{ g HA}}{1\text{ mol HA}} = 2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol HA}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{Fórmula molecular: } C_2H_4O_2$$

Esa fórmula molecular corresponde al ácido acético, CH_3COOH.

8.66. La cocaína es un alcaloide cristalino de fórmula molecular $C_{17}H_{21}NO_4$. Se extrae de la planta de la coca y está considerada una droga extremadamente adictiva por lo que su comercio está prohibido prácticamente en todo el mundo. El alcaloide en agua tiene un comportamiento de base débil, con valor de $pK_b = 5{,}6$.

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O \leftrightarrows C_{17}H_{22}NO_4^+ + OH^-$$

Esquemáticamente:

$$\text{coca(aq)} + H_2O\text{(l)} \leftrightarrows \text{coca}^+\text{(aq)} + OH^-\text{(aq)}$$

Con los ácidos forma hidratos que pueden cristalizar empleándose como tales.

$$C_{17}H_{21}NO_4 + HCl \leftrightarrows C_{17}H_{21}ClNO_4 \text{ (clorhidrato de cocaína)}$$

Noticia: Un pesquero de bandera venezolana que había surcado el Atlántico con unos 1.500 kg de cocaína a bordo fue apresado en la noche de Reyes por el Servicio de Vigilancia Aduanera (SVA) cuando se dirigía a la costa gallega para descargar. La investigación desarrollada desde hace tiempo por la unidad Greco de la Policía Nacional en Galicia permitió además detener a un viejo conocido del comercio ilegal de drogas en la Ría de Arousa.

El SVA envió un paquete de 500 g del alijo al laboratorio para proceder a su análisis y ver la pureza de la misma. Ya en el laboratorio, se disuelve una muestra de 15,326 g en agua enrasando la disolución hasta los 250 mL del matraz aforado correspondiente. Un volumen de 50,0 mL de dicha disolución se valora con ácido clorhídrico 0,600 M en presencia de indicador observándose que vira cuando se han añadido 14,8 mL de la disolución del ácido. Calcule:

a) La pureza de la cocaína del alijo.

b) La cantidad de cocaína pura contenida en el paquete enviado por el SVA.

c) El pH de la disolución muestra (la del matraz aforado).

d) El pH en el punto de equivalencia de la valoración con ácido clorhídrico.

(Galicia 2016)

a) Relacionando HCl con cocaína se obtiene la concentración de la disolución preparada con la droga:

$$c = \frac{14{,}8\text{ mL HCl 0,600 M}}{50{,}0\text{ mL coca}} \cdot \frac{0{,}600\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,600 M}} \cdot \frac{1\text{ mmol coca}}{1\text{ mmol HCl}} = 0{,}178\text{ M}$$

La cantidad de cocaína contenida en la disolución preparada es:

$$250\text{ mL coca 0,178 M} \cdot \frac{1\text{ L coca 0,178 M}}{10^3\text{ mL coca 0,178 M}} \cdot \frac{0{,}178\text{ mol coca}}{1\text{ L coca 0,178 M}} \cdot \frac{303{,}0\text{ g coca}}{1\text{ mol coca}} = 13{,}5\text{ g coca}$$

Relacionando la coca con la muestra del alijo se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{13{,}5 \text{ g coca}}{15{,}326 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 88{,}1 \text{ \% cocaína}$$

b) Relacionando la droga del paquete con la riqueza de la misma se obtiene que la masa de coca en el paquete a analizar es:

$$500 \text{ g droga} \cdot \frac{88{,}1 \text{ g coca}}{100 \text{ g droga}} \cdot 100 = 441 \text{ g coca}$$

c) La expresión de la constante de basicidad de la cocaína es:

$$K_b = \frac{[\text{coca}^+]\,[\text{OH}^-]}{[\text{coca}]}$$

Haciendo los correspondientes balances en el equilibrio se tiene que:

$$[\text{coca}^+] = [\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{coca}] = [\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

Siendo el valor de la constante de basicidad:

$$K_b = 10^{-\text{p}K_b} = 10^{-5{,}6} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[\text{OH}^-]$ de la disolución es:

$$2{,}5 \cdot 10^{-6} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0{,}178 \text{ M}} \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 6{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(6{,}7 \cdot 10^{-4}) = 3{,}2 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 3{,}2 = 10{,}8$$

d) En el punto de equivalencia solo hay cloruro de cocaína:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

▪ El ion Cl^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

▪ El ion $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+$ es el ácido débil conjugado de la base débil $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrows \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

Haciendo los oportunos balances de materia y carga se obtiene:

$$[\text{coca}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad c = [\text{coca}^+]_0 = [\text{coca}^+] + [\text{coca}]$$

La expresión y el valor de la constante de acidez del $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+$ son, respectivamente:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_{b\,(coca)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{2{,}5\cdot10^{-6}} = 4{,}0\cdot10^{-9}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Considerando volúmenes aditivos el valor de $[coca^+]$ en el punto de equivalencia es:

$$c = \frac{14{,}8\text{ mL HCl 0,600 M}}{(14{,}8 + 50{,}0)\text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}600\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,600 M}} \cdot \frac{1\text{ mmol coca}^+}{1\text{ mmol HCl}} = 0{,}137\text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$4{,}0\cdot10^{-9} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}137} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 2{,}3\cdot10^{-5}\text{ M}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(2{,}3\cdot10^{-5}) = 4{,}6$$

(Problema similar al propuesto en O.Q.N. Navacerrada 1996 y O.Q.N Sevilla 2010)

8.67. La leucina (ácido 2-amino-4-metilpentanoico) es un aminoácido esencial, empleado por las células para sintetizar proteínas. Su función se relaciona con la formación y la reparación del tejido muscular. Por ello, aunque una dieta equilibrada proporciona normalmente una ingesta suficiente de leucina, ante actividades físicas muy exigentes puede ser recomendable tomar suplementos dietéticos de este aminoácido.
El suplemento más común se presenta en forma de hidrocloruro de leucina, sal soluble en agua, cuya fórmula viene dada por $((CH_3)_2–CH–CH_2–CH((NH_3)–COOH)^+\ Cl^-$ (abreviadamente, $C_6H_{14}ClNO_2$ o $(H_2Leu)^+\ Cl^-$). El catión se comporta como un ácido diprótico ($pK_{a1} = 2{,}32$; $pK_{a2} = 9{,}58$), formando en el primer equilibrio una especie neutra (HLeu) y en el segundo una especie aniónica (Leu^-). En el laboratorio de control de calidad de la empresa farmacéutica que prepara el suplemento, se quiere controlar que los comprimidos que se han preparado con la dosis adecuada del hidrocloruro, lo que se realiza por valoración con NaOH.
La disolución de NaOH para valorar se prepara previamente en el laboratorio por pesada, a partir de lentejas de NaOH, y se valora a su vez con un patrón primario (hidrogenoftalato de potasio, $HOOC–C_6H_4–COOK$, abreviadamente, $C_8H_5KO_4$ o KHFt, $pK_a = 5{,}4$) para determinar su concentración con precisión. Para ello, el químico, siguiendo el procedimiento, ha pesado 1,035 g de KHFt y los ha disuelto en una pequeña cantidad de agua destilada en un Erlenmeyer. Añade unas gotas de fenolftaleína como indicador (cambio de color entre pH 8,3 y 10,0), y valora añadiendo disolución de NaOH gota a gota desde una bureta. En el punto de equivalencia, la fenolftaleína, incolora en medio ácido se vuelve rosa. En ese momento, cierra la bureta y anota el volumen de NaOH consumido: 10,9 mL.
A continuación, en otro Erlenmeyer, disuelve un comprimido de hidrocloruro de leucina en una pequeña cantidad de agua destilada, añade unas gotas de rojo de metilo como indicador (cambio de color entre pH 4,4 y 6,2), valora con la disolución de NaOH desde una bureta, gota a gota, y anota el volumen añadido hasta el cambio de color (de rojo a amarillo): 12,8 mL.
a) Indique las reacciones que tienen lugar en cada una de las valoraciones..
b) Determine la concentración de la disolución de NaOH preparada.
c) Determine el contenido, en mg, de hidrocloruro de leucina en el comprimido.
d) Calcule el valor del pH al que la especie neutra de la leucina se hace máxima.

(País Vasco 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $HOOC–C_6H_4–COOK$ es:

$$NaOH(aq) + HOOC\text{–}C_6H_4\text{–}COOK(aq) \rightarrow NaOOC\text{–}C_6H_4\text{–}COOK(aq) + H_2O(l)$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $(H_2Leu)^+\ Cl^-$ es:

$$NaOH(aq) + (H_2Leu)^+\ Cl^-(aq) \rightarrow HLeu(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$$

b) Relacionando NaOH con KHFt (patrón primario) se obtiene la concentración exacta de la disolución de sosa:

$$\frac{1{,}035\ \text{g KHFt}}{10{,}9\ \text{mL NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol KHFt}}{204{,}1\ \text{g KHFt}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol KHFt}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL NaOH}}{1\ \text{L NaOH}} = 0{,}465\ \text{M}$$

c) Relacionando NaOH con $(H_2Leu)^+\ Cl^-$ se obtiene la masa de este contenido en el comprimido:

$$12{,}8\ \text{mL NaOH } 0{,}465\ \text{M} \cdot \frac{0{,}465\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH } 0{,}465\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^-}{1\ \text{mmol NaOH}} = 5{,}95\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^-$$

$$5{,}95\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^- \cdot \frac{167{,}5\ \text{mg } [H_2Leu]^+\ Cl^-}{1\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^-} = 997\ \text{mg } [H_2Leu]^+\ Cl^-$$

d) La ecuación química y la constante de equilibrio correspondiente a la primera ionización de la leucina son, respectivamente:

$$(H_2Leu)^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HLeu(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_{a_1} = \frac{[HLeu]\ [H_3O^+]}{[(H_2Leu)^+]}$$

La ecuación química y la constante de equilibrio correspondiente a la segunda ionización de la leucina son, respectivamente:

$$HLeu(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows Leu^-\ (aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_{a_2} = \frac{[Leu^-]\ [H_3O^+]}{[HLeu]}$$

Cuando la concentración de la especie neutra es máxima, lo que se conoce como punto isoeléctrico, se cumple que, $[(H_2Leu)^+] = [Leu^-]$. Multiplicando las expresiones de ambas constantes se obtiene:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[HLeu]\ [H_3O^+]}{[(H_2Leu)^+]} \cdot \frac{[Leu^-]\ [H_3O^+]}{[HLeu]} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por -1 se obtiene la expresión que permite calcular el pH del punto isoeléctrico:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{(2{,}32 + 9{,}58)}{2} = 5{,}95$$

8.68. Se tiene 1,0 L de disolución de hidróxido de sodio cuyo pH es 13. Calcule:
a) La cantidad (en gramos) de hidróxido de sodio que se ha utilizado en su preparación.
b) El volumen de agua que hay que añadir a 1,0 L de la disolución anterior para que su pH sea 12.
c) El volumen de ácido clorhídrico 0,50 M que hay que añadir a 1,0 L de la disolución anterior para que su pH sea 7.
d) Explique cuál será el pH de la disolución formada al diluir la disolución final obtenida en el apartado anterior hasta el doble de su volumen inicial.

(Castilla-La Mancha 2017)

a) El hidróxido de sodio es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Si la disolución tiene pH = 13; los valores del pOH y OH^- de la misma son, respectivamente:

$$pOH = 14 - 13 = 1{,}0 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 0{,}10\ \text{M}$$

Según el balance de materia se tiene que:

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}10\ M$$

La masa de NaOH contenida en la disolución es:

$$1\ L\ NaOH\ 0{,}10\ M \cdot \frac{0{,}10\ mol\ NaOH}{1\ L\ NaOH\ 0{,}10\ M} \cdot \frac{40{,}0\ g\ NaOH}{1\ mol\ NaOH} = 4{,}0\ g\ NaOH$$

b) Los valores del pOH y $[OH^-]$ para una disolución con pH = 12 son, respectivamente:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 12 = 2 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 0{,}010\ M$$

Considerando volúmenes aditivos y llamando V a los litros de agua a añadir a la disolución de pH = 13:

$$0{,}010\ M = \frac{0{,}10\ mol\ OH^-}{(1 + V)\ L\ disolución} \qquad \rightarrow \qquad V = 9{,}0\ L\ H_2O$$

c) Para que el pH de la disolución resultante sea 7 quiere decir que se tiene que neutralizar todo el NaOH presente en la disolución con el HCl añadido, ya que el NaCl que se forma es una sal que no sufre hidrólisis y el pH del medio lo proporciona el agua.

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización del NaOH con HCl es:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$1{,}0\ L\ NaOH\ 0{,}10\ M \cdot \frac{0{,}10\ mol\ NaOH}{1\ L\ NaOH\ 0{,}10\ M} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{1\ mol\ NaOH} \cdot \frac{1\ L\ HCl\ 0{,}50\ M}{0{,}50\ mol\ HCl} = 0{,}20\ L\ HCl\ 0{,}50\ M$$

d) Si el volumen de la disolución resultante del apartado anterior se duplica, el pH sigue siendo 7, ya que como se ha explicado antes el NaCl que contiene dicha disolución es una sal que no sufre hidrólisis y el pH del medio lo proporciona el agua.

(Los apartados a) y b) se preguntan, respectivamente, en Castilla-La Mancha 2016 y Alicante 2013 como cuestión multirrespuesta).

8.69. La aspirina, ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$, es un ácido monoprótico débil ($K_a = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$). Como medicamento es un antiinflamatorio no esteroideo, está presente en las hojas del sauce (Salix) y ha sido utilizado por la humanidad desde hace por lo menos 2400 años como medicamento. El ácido acetilsalicílico fue sintetizado por primera vez por el químico francés Charles Frédéric Gerhardt en 1853. En 1897, los científicos de Bayer comenzaron a estudiar la aspirina como un posible reemplazo menos irritante que los medicamentos de salicilato comunes para combatir fiebre e inflamaciones. La administración de aspirina poco después de un ataque al corazón disminuye el riesgo de muerte y su uso a largo plazo ayuda a prevenir ataques cardíacos, accidentes cerebrovasculares y coágulos de sangre en personas con alto nivel de riesgo. Actualmente, toda la aspirina del mundo que fabrica Bayer, se produce en Lada (Asturias).

a) Por ser un ácido monoprótico, se le puede representar, de modo abreviado, por HAsp. Si se disuelve una pastilla de masa 100 mg, de pureza nominal del 100 %, en 100 de mL de agua (sin variación apreciable del volumen), calcule el pH de la disolución resultante.

b) Con el fin de valorar una aspirina comercial cuya pureza se ignora, se disuelven 175 mg de la aspirina comercial en 50 mL de agua, sin variación apreciable del volumen y la disolución resultante se valora con NaOH 0,0500 M, consumiendo en la valoración 18,4 mL.

c) Para detectar el punto de equivalencia en la valoración del apartado anterior, disponemos del conjunto de indicadores que se muestran en la tabla adjunta. Indique, de forma razonada, el indicador más adecuado que propondría usar en esa valoración y el cambio de color que observaría.

Indicador	Forma ácida	Forma básica	Intervalo de pH
Naranja de metilo	rojo	amarillo	3,1 a 4,4
Rojo de metilo	rojo	amarillo	4,4 a 6,5
Rojo neutro	azul rojizo	naranja amarillento	6,4 a 8,8
Timolftaleína	incoloro	azul	9,4 a 10,6

(Asturias 2017)

a) La concentración inicial de la disolución de ácido acetilsalicílico (HAsp) es:

$$c = \frac{100\ \text{mg HAsp}}{100\ \text{mL agua}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HAsp}}{180{,}0\ \text{mg HAsp}} = 5{,}56 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El ácido acetilsalicílico es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{HAsp(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{Asp}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{Asp}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAsp}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Asp}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad [\text{HAsp}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de la disolución es:

$$3{,}20 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{5{,}56 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}18 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}18 \cdot 10^{-3}) = 2{,}93$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HAsp es:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HAsp(aq)} \rightarrow \text{NaAsp(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando NaOH con HAsp:

$$18{,}4\ \text{mL NaOH 0,0500 M} \cdot \frac{0{,}0500\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,0500 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HAsp}}{1\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{180{,}0\ \text{mg HAsp}}{1\ \text{mmol HAsp}} = 166\ \text{mg HAsp}$$

Relacionando la cantidad de HAso con la de aspirina se obtiene la riqueza de esta:

$$\frac{166\ \text{mg HAsp}}{175\ \text{mg Aspirina}} \cdot 100 = 94{,}9\ \%$$

c) En el punto de equivalencia solo hay acetilsalicilato de sodio, una sal procedente de ácido débil y base fuerte que en disolución acuosa se encuentra ionizada según:

$$\text{NaAsp(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Asp}^-\text{(aq)}$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion Asp^- es la base débil conjugado del ácido débil HAsp que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Asp}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{HAsp(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

Haciendo los oportunos balances de materia y carga se obtiene:

$$[\text{HAsp}] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{Asp}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión y el valor de la constante de basicidad del OH^- son, respectivamente:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a\,(HAsp)}} = \frac{1{,}0\cdot 10^{-14}}{3{,}20\cdot 10^{-4}} = 3{,}13\cdot 10^{-11}$$

Considerando volúmenes aditivos, el valor de la concentración de la sal en el punto de equivalencia es:

$$c = \frac{18{,}4\text{ mL NaOH } 0{,}0500\text{ M}}{(18{,}4 + 50{,}0)\text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}0500\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL NaOH } 0{,}0500\text{ M}} \cdot \frac{1\text{ mmol NaAsp}}{1\text{ mmol NaOH}} = 1{,}35 \cdot 10^{-2}\text{ M}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$3{,}13\cdot 10^{-11} = \frac{[OH^-]^2}{1{,}35\cdot 10^{-2}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 6{,}50\cdot 10^{-7}\text{ M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(6{,}50\cdot 10^{-7}) = 6{,}19 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 6{,}19 = 7{,}81$$

Comparando el valor del pH obtenidos con los valores de pH del intervalo de viraje de los indicadores recogidos en la tabla, sólo el rojo neutro y la timolftaleína presentan un intervalo de viraje en medio básico, aunque, el más apropiado es el rojo neutro (6,4 a 8,8) ya que la timolftaleína tiene un intervalo de viraje correspondiente a una base fuerte.

El cambio de color observado en la valoración será de azul rojizo → naranja amarillento.

8.70. Se toman 14,8 g de un ácido orgánico, que se sabe es monoprótico y débil, se añade un poco de agua y se valora con una disolución 2,00 molar de hidróxido de sodio. Se observa que cuando se añaden 50 mL del valorante, el pH es 4,87 y que el punto de equivalencia de la valoración requiere un total de 100 mL.
a) ¿Qué peso molecular tiene el ácido?
b) ¿Cuánto valdrá su constante de acidez?
c) ¿De qué ácido se trata?

(Murcia 2018)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización entre el ácido monocarboxílico, HA, y NaOH es:

$$HA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaA(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de HA neutralizado permite calcular su masa molar:

$$100\text{ mL NaOH } 2{,}00\text{ M} \cdot \frac{1\text{ L NaOH } 2{,}00\text{ M}}{10^3\text{ mL NaOH } 2{,}00\text{ M}} \cdot \frac{2{,}00\text{ mol NaOH}}{1\text{ L NaOH } 2{,}00\text{ M}} \cdot \frac{1\text{ mol HA}}{1\text{ mol NaOH}} \cdot \frac{M\text{ g HA}}{1\text{ mol HA}} = 14{,}8\text{ g HA}$$

Se obtiene, $M = 74{,}0\text{ g mol}^{-1}$.

b) Suponiendo despreciable la cantidad de agua inicial, la concentración de la disolución ácida cuando se ha consumido la mitad del mismo es:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{14{,}8\text{ g HA}}{50{,}0\text{ mL disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol HA}}{74{,}0\text{ g HA}} \cdot \frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}} = 2{,}00\text{ M}$$

Como se trata de un ácido débil monoprótico que se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = x \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - x$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución con pH = 4,87 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,87}\ \text{M}$$

El valor de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-4,87})^2}{2,00 - 10^{-4,87}} = 9,10 \cdot 10^{-11}$$

c) Suponiendo que se trata de un ácido monocarboxílico derivado de un hidrocarburo saturado, cuya fórmula general es $C_nH_{2n}O_2$, el valor de la masa molar obtenida permite calcular el valor de n e identificar dicho ácido:

$$n\ \text{mol C} \cdot \frac{12,0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 2n\ \text{mol H} \cdot \frac{1,0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} + 2\ \text{mol O} \cdot \frac{16,0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}} = 74\ \text{g HA} \quad \rightarrow \quad n = 3$$

Se trata del ácido propanoico cuya fórmula molecular es $C_3H_6O_2$.

8.71. De un frasco que contiene el producto comercial "agua fuerte" (HCl del 25 % en masa y densidad 1,09 g mL^{-1}), se toman con una pipeta 20 mL y se vierten en un matraz aforado de 200 mL, enrasado con agua hasta ese volumen. Calcule:
a) El pH de la disolución diluida.
b) ¿Qué volumen de NaOH 0,50 M será necesario para neutralizar 20 L de la disolución diluida?

(Córdoba 2018)

a) La concentración de la disolución diluida de ácido clorhídrico es:

$$c = \frac{20\ \text{mL HCl 25 \%}}{200\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1,09\ \text{g HCl 25 \%}}{1\ \text{mL HCl 25 \%}} \cdot \frac{25\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 25 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36,5\ \text{g HCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0,75\ \text{M}$$

El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la siguiente ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = c = 1,5\ \text{M}$$

El pH de dicha disolución es:

$$pH = -\log\,(0,75) = -0,13$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre NaOH y HCl es:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

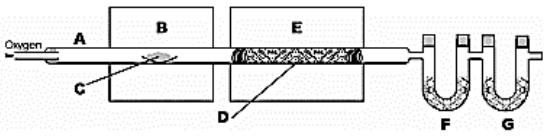
Relacionando HCl con NaOH:

$$20\ \text{L HCl 0,75 M} \cdot \frac{0,75\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,75 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{1\ \text{L NaOH 0,50 M}}{0,50\ \text{mol NaOH}} = 30\ \text{L NaOH 0,50 M}$$

8.72. En el laboratorio se ha encontrado un frasco, cuya etiqueta, muy deteriorada y reproducida en la figura adjunta, indica que es un ácido monoprótico de punto de ebullición 141 °C y que, previsiblemente, es un compuesto que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno.

Para analizar el contenido del frasco utilizaremos el método de Justus von Liebig (1803–1873) de análisis de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos, desarrollado inicialmente por Joseph Louis Gay Lussac (1778–1850) a partir de una idea inicial Antoine de Lavoisier (1743–1794).

El método consiste en vaporizar la muestra de compuesto C contenida en una navecilla ubicada en un tubo de cuarzo (A), por el que circula una corriente de dioxígeno seco, situado en un horno caliente (B). Los gases procedentes de la combustión del compuesto C pasan a otro horno (E) en el que hay óxido de cobre(II) (D) a elevada temperatura (aproximadamente 800 °C) con lo que se produce la combustión completa de la sustancia.



El vapor de agua producido se recoge en un tubo (F), pesado con precisión, que contiene perclorato de magnesio o cloruro de calcio que absorben toda el agua producida en la combustión.

El dióxido de carbono producido en la combustión se recoge por absorción en otro tubo (G), pesado con precisión, que contiene una malla de fibra de vidrio empapada en una disolución de hidróxido de sodio.

Los datos obtenidos en el análisis son: masa de la navecilla: 3,284 g; masa de la navecilla con la muestra: 4,352 g; masa del tubo F: 32,675 g; masa del tubo F después de la absorción de agua: 33,209 g; masa del tubo G: 35,628 g; masa del tubo G después de la absorción de dióxido de carbono: 37,584 g.

a) Determine la fórmula empírica de la sustancia.

En otro experimento, se introducen 0,299 g del compuesto C en un matraz de volumen 100 mL, se cierra herméticamente el matraz y se calienta a 200 °C, temperatura a la que sólo existe la fase vapor, alcanzándose entonces una presión de 1,61 atm.

b) Con estos datos, determine la formula molecular de la sustancia.

Las formulas empírica y molecular determinadas y el punto de ebullición, parecen indicar que el compuesto C puede ser el ácido acrílico, que es un ácido monoprótico con una constante de acidez $K_a = 4{,}5\cdot10^{-5}$. Para comprobar si realmente es este ácido, se disuelven 1,500 g en agua hasta un volumen de 100 mL, resultando una disolución ácida de pH = 2,5.

c) Justifique si la identificación del compuesto C como ácido acrílico es correcta.

(Asturias 2018)

a-b) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del ácido HX y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Considerando que este se comporta de forma ideal se puede calcular la masa molar del mismo:

$$M = \frac{0{,}299\ \text{g}\cdot(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(200+273{,}15)\ \text{K}}{(1{,}61\ \text{atm})\cdot(100\ \text{mL})}\cdot\frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 72{,}1\ \text{g mol}^{-1}$$

Las masas de sustancias obtenidas en el experimento con el aparato usando el método de Liebig son:

sustancia problema HX = (4,352 – 3,248) g = 1,068 g

agua formada en la combustión de HX = (33,209 – 32,675) g = 0,534 g

dióxido de carbono formado en la combustión de HX = (37,584 – 35,628) g = 1,956 g

- El C contenido en el ácido HX se determina en forma de CO_2.

$$\frac{1{,}956\ \text{g CO}_2}{1{,}068\ \text{g HX}}\cdot\frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2}\cdot\frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2}\cdot\frac{72{,}1\ \text{g HX}}{1\ \text{mol HX}} = 3\frac{\text{mol C}}{\text{mol HX}}$$

- El H contenido en el ácido HX se determina en forma de H_2O:

$$\frac{0{,}534\ \text{g H}_2\text{O}}{1{,}068\ \text{g X}}\cdot\frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}}\cdot\frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}}\cdot\frac{72{,}1\ \text{g HX}}{1\ \text{mol HX}} = 4\frac{\text{mol H}}{\text{mol HX}}$$

- El O contenido en el ácido HX se determina por diferencia:

$$\frac{72{,}1\ \text{g HX} - \left(3\ \text{mol C}\cdot\frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(4\ \text{mol H}\cdot\frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol HX}}\ \text{g O}\cdot\frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol HX}}$$

La fórmula molecular es $C_3H_4O_2$ y como no puede simplificarse es también la fórmula empírica.

c) Para comprobar si se trata del ácido acrílico se determina el valor de la constante K_a a partir de los datos experimentales obtenidos.

La concentración molar de la disolución ácida es:

$$\frac{1{,}500\ \text{g HX}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HX}}{72{,}1\ \text{g HX}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}208\ \text{M}$$

Como se trata de un ácido débil monoprótico que se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$\text{HX(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{X}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{X}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HX}]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \qquad \text{y} \qquad [\text{HX}] = c - x$$

El valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ para una disolución con pH = 2,5 es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}5}\ \text{M}$$

El valor de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-2{,}5})^2}{0{,}208 - 10^{-2{,}5}} = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$$

Este valor es muy similar al obtenido en la bibliografía ($K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$), por tanto, se puede afirmar que la sustancia desconocida es el ácido acrílico.

▪ Otra posibilidad sería obtener el pH teórico de la disolución a partir del valor de la constante K_a del ácido acrílico y la concentración de la disolución preparada.

Sustituyendo en la expresión de la constante K_a:

$$4{,}5 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0{,}208 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log(3{,}1 \cdot 10^{-3}) = 2{,}5$$

Este valor coincide con el obtenido de forma experimental (pH = 2,5), por tanto, se puede afirmar que la sustancia desconocida es el ácido acrílico.

8.73. Se toma un volumen de 100 mL de una disolución 0,50 M de un ácido H_2A, que tiene $K_{a1} = 10^{-5}$ y $K_{a2} = 10^{-10}$, y se valora con una disolución de NaOH de concentración 20 g L^{-1}. Calcule:
a) El volumen de disolución de NaOH necesario para llegar al primer punto de equivalencia.
b) El pH del primer punto de equivalencia.
c) El volumen de disolución de NaOH necesario para llegar al segundo punto de equivalencia.
d) El pH del segundo punto de equivalencia.

(Jaén 2018)

a) La concentración de la disolución de NaOH es:

$$c = \frac{20\ \text{g NaOH}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} = 0{,}50\ \text{M}$$

La ecuación química correspondiente a la primera neutralización de H_2A con NaOH es:

$$\text{H}_2\text{A(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaHA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando H_2A con NaOH:

$$100\ \text{mL}\ H_2A\ 0{,}50\ \text{M} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mmol}\ H_2A}{1\ \text{mL}\ H_2A\ 0{,}50\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol}\ H_2A} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}50\ \text{M}}{0{,}50\ \text{mmol NaOH}} = 100\ \text{mL NaOH}\ 0{,}50\ \text{M}$$

b) Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de NaHA existente en el primer punto de equivalencia es:

$$c = \frac{100\ \text{mL}\ H_2A\ 0{,}50\ \text{M}}{(100 + 100)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mmol}\ H_2A}{1\ \text{mL}\ H_2A\ 0{,}50\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HA}}{1\ \text{mmol}\ H_2A} = 0{,}25\ \text{M}$$

La sal ácida NaHA en disolución acuosa se encuentra disociada según la ecuación:

$$\text{NaHA(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{HA}^-\text{(aq)}$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion HA^-, es la base conjugada débil del ácido débil H_2A, pero también es el ácido conjugado débil de la base débil A^{2-}. Se trata de un anfótero que se comporta como ácido y como base de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{HA}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{A}^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

$$\text{HA}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{H}_2\text{A(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

Sumando ambas ecuaciones y teniendo en cuenta que los iones H_3O^+ y OH^- formados se neutralizan entre sí:

$$2\ \text{HA}^-\text{(aq)} \leftrightarrows \text{A}^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{A(aq)} \quad \rightarrow \quad [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}]$$

La expresión de las constantes de acidez y basicidad (hidrólisis) de ambas reacciones es:

$$\left.\begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{[\text{A}^{2-}]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} \\ K_h = \frac{K_w}{K_{a_2}} &= \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\left(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}\right)$$

El pH de la disolución en el primer punto de equivalencia es:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(5{,}0 + 10) = 7{,}5$$

c) La ecuación química correspondiente a la segunda neutralización de H_2A con NaOH es:

$$\text{NaHA(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{A(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando NaHA con NaOH:

$$200\ \text{mL NaHA}\ 0{,}25\ \text{M} \cdot \frac{0{,}25\ \text{mmol NaHA}}{1\ \text{mL NaHA}\ 0{,}25\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol NaHA}} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}50\ \text{M}}{0{,}50\ \text{mmol NaOH}} = 100\ \text{mL NaOH}\ 0{,}50\ \text{M}$$

d) Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de Na_2A existente en el segundo punto de equivalencia es:

$$c = \frac{200\ \text{mL NaHA}\ 0{,}25\ \text{M}}{(200 + 100)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}25\ \text{mmol NaHA}}{1\ \text{mL NaHA}\ 0{,}25\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ \text{Na}_2\text{A}}{1\ \text{mmol NaHA}} = 0{,}17\ \text{M}$$

La sal ácida NaHA en disolución acuosa se encuentra disociada según la ecuación:

$$\text{Na}_2\text{A(aq)} \rightarrow 2\ \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{A}^{2-}\text{(aq)}$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion A^{2-}, es la base conjugada débil del ácido débil HA^-, y se hidroliza en presencia de H_2O de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A^{2-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HA^-(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_b = \frac{[HA^-]\,[OH^-]}{[A^{2-}]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion A^{2-} es:

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a_2}} \quad \rightarrow \quad K_b = \frac{1{,}0\cdot 10^{-14}}{1{,}0\cdot 10^{-10}} = 1{,}0\cdot 10^{-4}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[HA^-] = [OH^-] = x \qquad\qquad [A^{2-}] = c - x$$

Sustituyendo:

$$1{,}0\cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0{,}017 - x} \quad \rightarrow \quad x = [OH^-] = 4{,}1\cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH en el segundo punto de equivalencia son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(4{,}1\cdot 10^{-3}) = 2{,}4 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14{,}0 - 2{,}4 = 11{,}6$$

8.74. El ácido *l*-láctico se produce a partir del ácido pirúvico a través de la enzima lactato deshidrogenasa (LDH) en procesos de fermentación. El lactato se produce continuamente en el metabolismo y sobre todo durante un ejercicio de intensidad creciente en el tiempo. También es el causante de la acidez de los derivados lácteos y tiene usos cosméticos como suavizante alternativo a la glicerina.
La combustión en exceso de oxígeno de una muestra de 2,315 g de ácido láctico da lugar a 1,72 L de CO_2 medidos a 1 atm y 0 °C, y 1,402 g de H_2O. Cuando 0,450 g de ácido láctico disueltos en 20,0 mL de agua se valoran con una disolución de NaOH 0,100 M, se alcanza el punto de equivalencia con 50,0 mL.
a) Determine la fórmula molecular de esta sustancia.
b) Calcule el pH en el punto de equivalencia.
c) Teniendo en cuenta que el ácido láctico tiene un grupo hidroxilo y un carboxilo y que posee isomería óptica, proponga los posibles isómeros de posición del compuesto indicando cuál corresponde a la estructura del ácido láctico.
d) Indique la hibridación, el orden de enlace entre carbono y oxígenos, y la geometría de enlace del carbono unido a los oxígenos en el grupo carboxilo del ácido láctico (dibuje la estructura orbitálica de los enlaces C–O).
e) Dibuje las estructuras de Lewis más importantes que participan en el híbrido de resonancia del anión lactato procedente de la desprotonación del grupo carboxilo del ácido láctico.
f) Justifique por qué el ácido láctico es un líquido orgánico completamente soluble en agua.
(Dato. pK_a = 3,86)

(Sevilla 2018)

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del ácido láctico (HLac) y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización entre el ácido láctico y NaOH es:

$$HLac(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaLac(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de HLac neutralizado permite calcular su masa molar:

$$50{,}0\ \text{mL NaOH 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mol NaOH}}{10^3\ \text{mL NaOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HLac}}{1\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{M\ \text{g HLac}}{1\ \text{mol HLac}} = 0{,}450\ \text{g HLac}$$

Se obtiene, $M = 90{,}0\ \text{g mol}^{-1}$.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal:

$$\frac{1{,}72\ \text{L CO}_2}{2{,}315\ \text{g HLac}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{22{,}4\ \text{L CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g HLac}}{1\ \text{mol HLac}} = 3\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol HLac}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O.

$$\frac{1{,}402\ \text{g H}_2\text{O}}{2{,}315\ \text{g HLac}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g HLac}}{1\ \text{mol HLac}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol HLac}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia.

$$\frac{90{,}0\ \text{g X} - \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 3\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular del ácido láctico es $C_3H_6O_3$.

b) Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de lactato de sodio existente en el segundo punto de equivalencia es:

$$c = \frac{50{,}0\ \text{mL NaOH 0,100 M}}{(50{,}0 + 20{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}0714\ \text{M}$$

El lactato de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-\text{(aq)}$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion $C_3H_5O_3^-$, es la base conjugada débil del ácido débil $C_3H_6O_3$, y se hidroliza en presencia de H_2O de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrows \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_\text{b} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]\,[\text{OH}^-]}{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion A^{2-} es:

$$K_\text{b} = \frac{K_\text{w}}{K_{\text{a}_2}} \quad \rightarrow \quad K_\text{b} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}0\cdot10^{-3{,}86}} = 7{,}24\cdot10^{-11}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3] = [\text{OH}^-] = x \qquad [\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] = c - x$$

Sustituyendo:

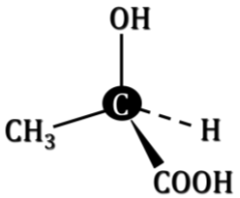
$$7{,}24\cdot10^{-11} = \frac{x^2}{0{,}0714 - x} \quad \rightarrow \quad x = [\text{OH}^-] = 2{,}27\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH en el segundo punto de equivalencia son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(2{,}27\cdot10^{-6}) = 5{,}64 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14{,}0 - 5{,}64 = 8{,}36$$

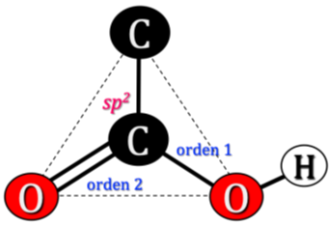
c) Si el ácido láctico posee un grupo hidroxilo y otro carboxilo, los posibles isómeros de posición son:

$CH_2OH–CH_2–COOH$	$CH_3–CHOH–COOH$
ácido 1-hidroxipropanoico	ácido 2-hidroxipropanoico



Como se puede observar en la fórmula estructural que se muestra en la imagen de la derecha, el ácido láctico, que presenta actividad óptica debe tener un C asimétrico, es decir, cuatro sustituyentes diferentes unidos al mismo átomo de carbono.

d) La hibridación, el orden de enlace y la geometría que presenta el carbono unido a los oxígenos en el grupo carboxilo son:

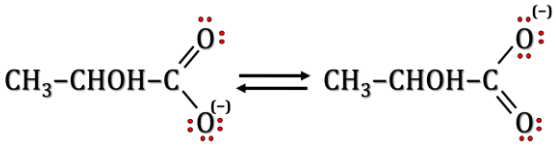


▪ El átomo de carbono del grupo COOH tiene un doble enlace y presenta hibridación sp^2.

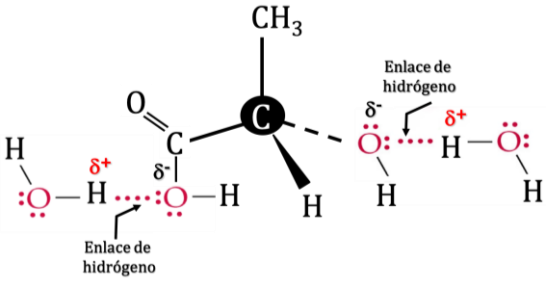
▪ El átomo de carbono del grupo COOH presenta orden de enlace 2 con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y orden de enlace 1 con el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo.

▪ El átomo de carbono del grupo COOH presenta geometría de enlace triangular.

e) El híbrido de resonancia del ion lactato es:



f) El enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



La solubilidad del ácido láctico en agua se explica por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilo e hidroxilo de este con las moléculas de agua.

8.75. Calcule el pH una disolución acuosa de de acetato de sodio 0,20 M; sabiendo que la constante de acidez del ácido acético es $1{,}80\cdot10^{-5}$.
¿Cuántos mL de HCl 10^{-1} N se necesitan para valorar 50 mL de dicha disolución? Indique el indicador que emplearía en la valoración.

(Galicia 2019)

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte, por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

La constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{donde} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}6\cdot10^{-10}$$

En el equilibrio se cumple que:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] \approx 1{,}0\ \text{M}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

con lo que la expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$5{,}6\cdot10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}20} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}1\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(1{,}1\cdot10^{-5}) = 5{,}0 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 5{,}0 = 9{,}0$$

La ecuación química correspondiente a la reacción entre HCl y el ion acetato es:

$$CH_3COO^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + Cl^-(aq)$$

La relación entre molaridad y normalidad es:

$$\text{Normalidad} = \text{Molaridad} \cdot \text{valencia}$$

La valencia en un ácido viene dada por el número protones que es capaz de ceder. En el caso del HCN que libera un protón, se cumple que N = M.

Relacionando ion acetato con HCl:

$$50{,}0\ \text{mL}\ CH_3COO^-\ 0{,}20\ \text{M} \cdot \frac{0{,}20\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mL}\ CH_3COO^-\ 0{,}20\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-} = 10{,}0\ \text{mmol HCl}$$

$$10{,}0\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl}\ 0{,}10\ \text{M}}{0{,}10\ \text{mmol HCl}} = 100\ \text{mL HCl}\ 0{,}10\ \text{M}$$

En el punto de equivalencia se tiene una disolución que contiene NaCl, sal neutra que afecta al pH de la disolución, y CH_3COOH, cuya concentración, considerando volúmenes aditivos, es:

$$c = \frac{50{,}0\ \text{mL}\ CH_3COO^-\ 0{,}20\ \text{M}}{(50{,}0 + 100)\ \text{mL disol.}} \cdot \frac{0{,}20\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mL}\ CH_3COO^-\ 0{,}20\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-} = 0{,}067\ \text{M}$$

El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}067} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}1\cdot10^{-3}\ M$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\,(1{,}1\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

Para esta valoración se precisa un indicador que vire en medio ácido. Uno apropiado podría ser el naranja de metilo que tiene una zona de viraje de pH comprendida entre 3,0 y 4,4.

(Problema propuesto en Galicia 1980).

9. PRECIPITACIÓN y SOLUBILIDAD

9.1. La solubilidad del hidróxido de magnesio en agua pura es 0,60 mg en 50 mL. Calcule su solubilidad en una disolución de hidróxido de sodio de pH = 12.
Comente los resultados obtenidos con argumentación teórica.

(Canarias 1992) (Córdoba 2012) (Córdoba 2014)

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Mg(OH)_2(s)$ es:

$$Mg(OH)_2(s) \leftrightarrows Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Mg^{2+}]\ [OH^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Mg^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2\ s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\ s)^2 = 4\ s^3$$

La solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en agua pura es:

$$s = \frac{0{,}60\ \text{mg Mg(OH)}_2}{50\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Mg(OH)}_2}{58{,}3\ \text{mg Mg(OH)}_2} = 2{,}1\cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

El valor de K_s es:

$$K_s = 4 \cdot (2{,}1\cdot 10^{-4})^3 = 3{,}7\cdot 10^{-11}$$

Si una disolución tiene pH = 12, los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$\text{pOH} = 14 - 12 = 2{,}0$$

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 1{,}0\cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

La solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en una disolución cuya $[OH^-] = 1{,}0\cdot 10^{-2}$ M es:

$$s = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{3{,}7\cdot 10^{-11}}{(1{,}0\cdot 10^{-2})^2} = 3{,}7\cdot 10^{-7}\ \text{M}$$

Como se observa, la solubilidad ha disminuido por la presencia de un ion común, OH^-, lo cual es coherente con lo que propone el principio de Le Châtelier, que si se aumenta la concentración de alguna de las sustancias presentes en el equilibrio, en este caso un producto, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que descienda dicha concentración, lo que provoca que se forme más precipitado disminuyendo la solubilidad de la sustancia.

(En el problema propuesto en Córdoba 2012 se parte del valor de K_s).

9.2. Calcule la cantidad de cloruro de plata sólido que habrá que añadir a 20,0 L de agua pura para obtener una disolución saturada de esta sustancia.
Determine la masa del precipitado originado cuando a dicha disolución se le añade:
a) $2{,}40\cdot 10^{-4}$ mol de HCl.
b) $2{,}40\cdot 10^{-4}$ mol de HCl y $2{,}00\cdot 10^{-4}$ mol de $AgNO_3$.
Suponga que el volumen se mantiene constante durante el proceso.
(Dato. Producto de solubilidad del cloruro de plata = $1{,}72\cdot 10^{-10}$).

(Asturias 1993)

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Llamando s a la solubilidad molar del AgCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}72\cdot10^{-10} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}31\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de AgCl que será necesario añadir a 20,0 L de agua para alcanzar ese valor es:

$$20{,}0\ \text{L agua}\cdot\frac{1{,}31\cdot10^{-5}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L agua}}\cdot\frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}} = 0{,}0376\ \text{g AgCl}$$

a) Si se añaden a disolución inicial $2{,}40\cdot10^{-4}$ mol de HCl, la concentración de Cl^- aumenta, por lo tanto, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el Cl^- añadido, en esta caso hacia la izquierda, lo que provoca que precipite AgCl.

Teniendo en cuenta la cantidad de Cl^- añadido y suponiendo que no se produce variación en el volumen, la concentración inicial de Cl^- en la disolución es:

$$[Cl^-] = \frac{2{,}40\cdot10^{-4}\ \text{mol HCl}}{20{,}0\ \text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol Cl}^-}{1\ \text{mol HCl}} + 1{,}31\cdot10^{-5}\ \frac{\text{mol Cl}^-}{\text{L}} = 2{,}51\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

Teniendo en cuenta que el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido por la adición del HCl, la tabla de concentraciones es ahora:

	AgCl	Cl^-	Ag^+
c_{inicial}	—	$2{,}51\cdot10^{-5}$	$1{,}31\cdot10^{-5}$
$c_{\text{transformado}}$	—	x	x
c_{formado}	x	—	—
$c_{\text{equilibrio}}$	x	$(2{,}51\cdot10^{-5} - x)$	$(1{,}31\cdot10^{-5} - x)$

La cantidad de sustancia que precipita es:

$$1{,}72\cdot10^{-10} = (2{,}51\cdot10^{-5} - x)\cdot(1{,}31\cdot10^{-5} - x) \quad \rightarrow \quad x = 4{,}68\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa correspondiente es:

$$20{,}0\ \text{L agua}\cdot\frac{4{,}68\cdot10^{-6}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L agua}}\cdot\frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}} = 0{,}0134\ \text{g AgCl}$$

b) Si se añaden a disolución inicial $2{,}40\cdot10^{-4}$ mol de HCl y $2{,}00\cdot10^{-4}$ mol de $AgNO_3$, las concentraciones de Cl^- y Ag^+ aumentan, por lo tanto de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma los iones Cl^- y Ag^+ añadidos, en este caso hacia la izquierda, lo que provoca que precipite AgCl.

Teniendo en cuenta las cantidades de Cl^- y Ag^+ añadidos y suponiendo que no se produce variación en el volumen, las nuevas concentraciones de ambos iones en la disolución son, respectivamente:

$$[Cl^-] = \frac{2{,}40\cdot10^{-4}\ \text{mol HCl}}{20{,}0\ \text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol Cl}^-}{1\ \text{mol HCl}} + 1{,}31\cdot10^{-5}\ \frac{\text{mol Cl}^-}{\text{L}} = 2{,}51\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

$$[Ag^+] = \frac{2{,}00\cdot10^{-4}\ \text{mol AgNO}_3}{20{,}0\ \text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol Ag}^+}{1\ \text{mol AgNO}_3} + 1{,}31\cdot10^{-5}\ \frac{\text{mol Ag}^+}{\text{L}} = 2{,}31\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

Teniendo en cuenta que el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido por la adición del HCl y $AgNO_3$, la tabla de concentraciones es ahora:

	AgCl	Cl^-	Ag^+
$c_{inicial}$	—	$2{,}51\cdot10^{-5}$	$2{,}31\cdot10^{-5}$
$c_{transformado}$	—	x	x
$c_{formado}$	x	—	—
$c_{equilibrio}$	x	$(2{,}51\cdot10^{-5} - x)$	$(2{,}31\cdot10^{-5} - x)$

La cantidad de sustancia que precipita es:

$$1{,}72\cdot10^{-10} = (2{,}51\cdot10^{-5} - x)\cdot(2{,}31\cdot10^{-5} - x) \quad \rightarrow \quad x = 1{,}10\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa correspondiente es:

$$20{,}0\ \text{L agua}\cdot\frac{1{,}10\cdot10^{-5}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L agua}}\cdot\frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}} = 0{,}0315\ \text{g AgCl}$$

9.3. Si se mezclan 25,0 mL de disolución de NaCl 0,0120 M, con 50,0 mL de disolución de Ag_2SO_4 0,0100 M, ¿precipitará AgCl? ¿Cuáles serán las concentraciones de Ag^+ y Cl^- en disolución? (Dato. K_s (AgCl) = $1{,}70\cdot10^{-10}$).

(Canarias 1995) (Cantabria 2017)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre Ag_2SO_4 y NaCl es:

$$Ag_2SO_4(aq) + 2\ NaCl(aq) \rightarrow 2\ AgCl(s) + Na_2SO_4(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ag^+]\,[Cl^-] > K_s$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ag^+] = \frac{50{,}0\ \text{mL}\ Ag_2SO_4\ 0{,}0100\ \text{M}\cdot\dfrac{0{,}0100\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4}{1\ \text{mL}\ Ag_2SO_4\ 0{,}0100\ \text{M}}\cdot\dfrac{2\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4}}{(50{,}0 + 25{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}33\cdot10^{-2}\ \text{M}$$

$$[Cl^-] = \frac{25{,}0\ \text{mL NaCl}\ 0{,}012\ \text{M}\cdot\dfrac{0{,}012\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mL NaCl}\ 0{,}012\ \text{M}}\cdot\dfrac{1\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol NaCl}}}{(50{,}0 + 25{,}0)\ \text{mL disolución}} = 4{,}00\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}33\cdot10^{-2})\cdot(4{,}00\cdot10^{-3}) = 5{,}33\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí que se forma precipitado de AgCl.

Para determinar las concentraciones de los iones en disolución es preciso saber antes la cantidad de precipitado de AgCl formado. Para ello es necesario saber previamente cuál es el reactivo limitante:

$$\left.\begin{aligned} 50{,}0\ \text{mL}\ Ag_2SO_4\,0{,}0100\ \text{M}\cdot\frac{0{,}0100\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4}{1\ \text{mL}\ Ag_2SO_4} &= 0{,}500\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4 \\ 25{,}0\ \text{mL NaCl}\ 0{,}0120\ \text{M}\cdot\frac{0{,}0120\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mL NaCl}} &= 0{,}300\ \text{mmol NaCl} \end{aligned}\right\}$$

La relación molar obtenida es:

$$\frac{0{,}300\ \text{mmol NaCl}}{0{,}500\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4} = 0{,}600$$

Como este valor es menor que 2, quiere decir que sobra Ag_2SO_4 y que se gasta completamente el NaCl que actúa como reactivo limitante y que determina la cantidad de precipitado formado:

$$0{,}300 \text{ mmol NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mmol AgCl}}{1 \text{ mmol NaCl}} = 0{,}300 \text{ mmol AgCl}$$

Considerando que las sales Ag_2SO_4 y NaCl en disolución acuosa se encuentran completamente ionizadas de acuerdo con las ecuaciones:

$$Ag_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

0,500 mmol 1,00 mmol 0,300 mmol 0,300 mmol

La cantidad de Ag^+ que precipita es:

$$0{,}300 \text{ mmol } Cl^- \cdot \frac{1 \text{ mmol } Ag^+}{1 \text{ mmol } Cl^-} = 0{,}300 \text{ mmol } Ag^+$$

De acuerdo con el balance de materia el valor de $[Ag^+]$ que permanece en disolución es:

$$[Ag^+] = \frac{Ag^+ \text{ (inicial)} - Ag^+ \text{ (precipitado)}}{V \text{ (total)}}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}00 \text{ mmol } Ag^+ \text{ (inicial)} - 0{,}300 \text{ mmol } Ag^+ \text{ (precipitado)}}{(50{,}0 + 25{,}0) \text{ mL disolución}} = 9{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que el valor de $[Cl^-]$ que permanece en disolución cuando la $[Ag^+] = 9{,}33 \cdot 10^{-3}$ M es:

$$1{,}70 \cdot 10^{-10} = (9{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ M}) \cdot [Cl^-] \quad \rightarrow \quad [Cl^-] = 1{,}82 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

9.4. El pH de una disolución saturada de hidróxido de magnesio en agua pura es 10,49. Calcule el pH si a 500,0 mL de la disolución se añaden 5,350 g de cloruro de magnesio.
Suponga que la sal está totalmente disociada en sus iones y que su volumen es despreciable.

(Asturias 1995)

Si una disolución tiene pH = 10,49; los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$pOH = 14{,}0 - 10{,}49 = 3{,}51$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-3{,}51} \text{ M} = 3{,}09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Mg(OH)_2(s)$ es:

$$Mg(OH)_2(s) \leftrightarrows Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Mg^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2\,s = 3{,}09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El valor de $[Mg^{2+}]$ es:

$$[Mg^{2+}] = \frac{3{,}09 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{2} = 1{,}55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El valor de la constante K_s:

$$K_s = (1{,}55 \cdot 10^{-4}) \cdot (3{,}09 \cdot 10^{-4})^2 = 1{,}48 \cdot 10^{-11}$$

Si se añade $MgCl_2$, una sal totalmente disociada en iones:

$$MgCl_2(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

la concentración de Mg^{2+} aumenta, por lo tanto, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los iones Mg^{2+} añadidos reaccionando con los iones OH^-, en esta caso hacia la formación del sólido, lo que provoca que disminuya el pH.

Teniendo en cuenta la cantidad de Mg^{2+} añadido y suponiendo que no se produce variación en el volumen, la concentración de este la disolución es:

$$[Mg^{2+}] = \frac{5{,}350\ \text{g MgCl}_2}{500\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{mol MgCl}_2}{75{,}4\ \text{g MgCl}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Mg}^{2+}}{1\ \text{mol MgCl}_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} + (1{,}55\cdot 10^{-4}\ \text{M}) \approx 0{,}142\ \text{M}$$

Se desprecia la $[Mg^{2+}]$ procedente de la disolución del $Mg(OH)_2$ por ser mucho menor que la que procede de la sal.

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que el valor de $[OH^-]$ que permanece en disolución cuando $[Mg^{2+}] = 0{,}142$ M es:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}48\cdot 10^{-11}}{0{,}142}} = 1{,}02\cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\,(1{,}02\cdot 10^{-5}) = 4{,}99 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 4{,}99 = 9{,}01$$

9.5. El producto de solubilidad del cloruro de plomo(II) en agua pura a 25 °C es $1{,}7\cdot 10^{-5}$. Calcule:
a) La solubilidad, en g L^{-1}, del cloruro de plomo(II) en agua pura a 25 °C.
b) Los gramos de cloruro de sodio que hay que añadir a 100 mL de disolución 0,010 M de acetato de plomo(II) para iniciar la precipitación de cloruro de plomo(II).

(Canarias 1996)

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbCl_2(s)$ es:

$$PbCl_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del $PbCl_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [Cl^-] = 2\,s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\,s)^2 = 4\,s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}7\cdot 10^{-5} = 4\,s^3 \qquad \rightarrow \qquad s = 1{,}6\cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

Expresando la solubilidad en g L^{-1}:

$$\frac{1{,}6\cdot 10^{-2}\ \text{mol PbCl}_2}{\text{L}} \cdot \frac{278{,}2\ \text{g PbCl}_2}{\text{mol PbCl}_2} = 4{,}5\ \text{g L}^{-1}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Pb(CH_3COO)_2$ y NaCl es:

$$Pb(CH_3COO)_2(aq) + 2\ NaCl(aq) \rightarrow 2\ NaCH_3COO(aq) + PbCl_2(s)$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 > K_s$$

Considerando que la adición de NaCl a la disolución de $Pb(CH_3COO)_2$ no produce variación de volumen y como esta sal se disocia en agua completamente de acuerdo con la siguiente ecuación, el valor de $[Pb^{2+}]$ es el mismo que el de la disolución de $Pb(CH_3COO)_2$:

$$Pb(CH_3COO)_2(aq) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\ CH_3COO^-(aq)$$

0,010 M 0,010 M

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando $[Pb^{2+}] = 0{,}010$ M, el valor de $[Cl^-]$ que permanece en disolución es:

$$1{,}70 \cdot 10^{-10} = 0{,}010 \cdot [Cl^-]^2 \quad \rightarrow \quad [Cl^-] = 4{,}1 \cdot 10^{-2}\ M$$

La masa de NaCl a añadir a la disolución conseguir esa concentración y que comience a precipitar $PbCl_2$ es:

$$100\ mL\ disolución \cdot \frac{1\ L\ disolución}{10^3\ mL\ disolución} \cdot \frac{4{,}1 \cdot 10^{-2}\ mol\ NaCl}{1\ L\ disolución} \cdot \frac{58{,}5\ g\ NaCl}{1\ mol\ NaCl} = 0{,}24\ g\ NaCl$$

9.6. Calcule la máxima concentración de ion Ni^{2+} en agua saturada con H_2S, a 25 °C, en los siguientes casos:
a) A pH = 0.
b) A pH = 3,0.
(Datos. K_s (NiS) = $3{,}2 \cdot 10^{-24}$; constantes de acidez del H_2S: $K_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$. La disolución saturada de H_2S es 0,10 M y en medio ácido, casi todo él está como H_2S).

(Galicia 2003)

El equilibrio correspondiente a la disolución del NiS(s) es:

$$NiS(s) \leftrightarrows Ni^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ni^{2+}]\ [S^{2-}]$$

Los equilibrios correspondientes a la disociación del H_2S son:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

y las expresiones de las respectivas constantes de acidez son:

$$K_1 = \frac{[HS^-]\ [H_3O^+]}{[H_2S]} \qquad K_2 = \frac{[S^{2-}]\ [H_3O^+]}{[HS^-]}$$

Combinando ambas expresiones se elimina $[HS^-]$ y se obtiene:

$$[S^{2-}] = K_1\ K_2 \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

Sustituyendo el valor de $[S^{2-}]$ en la expresión del producto de solubilidad se puede obtener $[Ni^{2+}]$:

$$[Ni^{2+}] = \frac{K_s}{K_1\ K_2\ [H_2S]} [H_3O^+]^2$$

a) Si la disolución tiene pH = 0:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 10^{-0} = 1{,}0\ M$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que el valor de $[Ni^{2+}]$ es:

$$[Ni^{2+}] = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-24}}{(9{,}1 \cdot 10^{-8}) \cdot (1{,}2 \cdot 10^{-15}) \cdot (0{,}10)} \cdot (1{,}0)^2 = 0{,}29\ M$$

b) Si Si la disolución tiene pH = 3,0:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ M$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que el valor de $[Ni^{2+}]$ es:

$$[Ni^{2+}] = \frac{3{,}2\cdot10^{-24}}{(9{,}1\cdot10^{-8})\cdot(1{,}2\cdot10^{-15})\cdot(0{,}10)}\cdot(1{,}0\cdot10^{-3})^2 = 2{,}9\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

9.7. El agua fluorada, utilizada para prevenir la caries dental, suele contener alrededor de 1,0 ppm de ion F^-, es decir, 1,0 g de F^- por cada 10^6 g de agua.
a) ¿Cuál será la concentración molar del ion fluoruro?
b) Si se tiene un agua dura en la que existe una concentración de iones Ca^{2+} $1{,}0\cdot10^{-4}$ M, ¿se formará precipitado en el proceso de fluoración?
c) Si se añade una concentración $1{,}0\cdot10^{-2}$ M de ácido fluorhídrico. ¿Qué ocurrirá? ¿Cuánto valdrá ahora la solubilidad?
(Datos. K_s (CaF_2) = $4{,}0\cdot10^{-11}$; K_a (HF) = $6{,}6\cdot10^{-4}$).

(Asturias 2004)

a) Considerando que el agua tiene una densidad de $1{,}0\cdot10^3$ g L^-, el valor de $[F^-]$ en el agua es:

$$[F^-] = \frac{1{,}0\ \text{g F}^-}{10^6\ \text{g agua}}\cdot\frac{1\ \text{mol F}^-}{19{,}0\ \text{g F}^-}\cdot\frac{1{,}0\cdot10^3\ \text{g agua}}{1\ \text{L agua}} = 5{,}3\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaF_2(s)$ es:

$$CaF_2(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ca^{2+}]\,[F^-]^2 > K_s$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}0\cdot10^{-4})\cdot(5{,}3\cdot10^{-5})^2 = 2{,}8\cdot10^{-13}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que K_s, por tanto, no se forma precipitado de CaF_2.

c) Si al agua dura y fluorada que tiene las siguientes concentraciones iónicas:

$$[Ca^{2+}] = 1{,}0\cdot10^{-2}\ \text{M} \qquad [F^-] = 5{,}3\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

se le añade una disolución $1{,}0\cdot10^{-2}$ M de HF, se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común.

Como el HF es un ácido débil es preciso calcular el valor de $[F^-]$ que aporta esta disolución al equilibrio:

$$HF(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows F^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	HF	H_3O^+	F^-
$c_{inicial}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	—	$5{,}3\cdot10^{-5}$
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$(1{,}0\cdot10^{-2} - x)$	x	$(5{,}3\cdot10^{-5} + x)$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{[HF]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de x es:

$$6{,}6\cdot10^{-4} = \frac{x\cdot(5{,}3\cdot10^{-5} + x)}{(1{,}0\cdot10^{-2} - x)} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}2\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor de $[F^-]$ en el equilibrio es:

$$[F^-] = (5{,}3\cdot10^{-5} + 2{,}2\cdot10^{-3}) = 2{,}3\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico para el agua dura y fluorada es:

$$(1{,}0\cdot10^{-4})\cdot(2{,}3\cdot10^{-3})^2 = 5{,}2\cdot10^{-10}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí que se forma precipitado de CaF_2.

Como la concentración de F^- aumenta, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuman iones F^- añadidos, lo que determina que disminuya la solubilidad del CaF_2.

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando $[F^-] = 2{,}3\cdot10^{-3}$ M, el valor de s', la nueva solubilidad es:

$$4{,}0\cdot10^{-11} = s'\cdot(2{,}3\cdot10^{-3})^2 \quad\rightarrow\quad s' = 7{,}6\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

9.8. a) Deduzca razonadamente si se forma un precipitado de sulfato de bario, $BaSO_4$, ($K_s = 1{,}1\cdot10^{-10}$) al mezclar 100 mL de sulfato de sodio, Na_2SO_4, $7{,}5\cdot10^{-4}$ M y 50 mL de cloruro de bario, $BaCl_2$, 0,015 M, considerando que estas dos sales se encuentran totalmente disociadas.
b) Indique cómo evolucionará el equilibrio anterior en cada uno de los tres supuestos siguientes:
b1) Se añade Ba^{2+} en forma de $Ba(NO_3)_2$.
b2) Se añade SO_4^{2-} en forma de K_2SO_4.
b3) Se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L.

(Canarias 2010)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre Na_2SO_4 y $BaCl_2$ es:

$$Na_2SO_4(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ NaCl(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaSO_4(s)$ es:

$$BaSO_4(s) \leftrightarrows Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] > K_s$$

Como Na_2SO_4 y $BaCl_2$ se encuentran totalmente ionizados y considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de SO_4^{2-} y Ba^{2+} una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{100\ \text{mL}\ Na_2SO_4\ 7{,}5\cdot10^{-4}\ \text{M}\cdot\dfrac{7{,}5\cdot10^{-4}\ \text{mmol}\ Na_2SO_4}{1\ \text{mL}\ Na_2SO_4\ 7{,}5\cdot10^{-4}\ \text{M}}\cdot\dfrac{1\ \text{mmol}\ SO_4^{2-}}{1\ \text{mmol}\ Na_2SO_4}}{(50+100)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{50\ \text{mL}\ BaCl_2\ 0{,}015\ \text{M}\cdot\dfrac{0{,}015\ \text{mmol}\ BaCl_2}{1\ \text{mL}\ BaCl_2\ 0{,}015\ \text{M}}\cdot\dfrac{1\ \text{mmol}\ Ba^{2+}}{1\ \text{mmol}\ BaCl_2\ 0{,}015\ \text{M}}}{(50+100)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0\cdot10^{-3})\cdot(5{,}0\cdot10^{-4}) = 2{,}5\cdot10^{-6}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí que se forma precipitado de $BaSO_4$.

b1-b2) Tanto $Ba(NO_3)_2$ y K_2SO_4 se encuentran totalmente disociados en disolución acuosa de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) \qquad K_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

La adición de estas sales, $Ba(NO_3)_2$ o K_2SO_4, sustancias que tienen algún ion común con los presentes en el equilibrio del apartado anterior, produce un aumento de las concentraciones iónicas. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los iones Ba^{2+} o SO_4^{2-} añadidos, en este caso hacia la izquierda, lo que provoca que disminuya la solubilidad del $BaSO_4$.

b3) Si se aumenta el volumen de la disolución, las concentraciones iónicas se hacen menores. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, para que se recupere el equilibrio es preciso que se disuelva más cantidad de precipitado y el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

9.9. ¿Cuántos gramos de HgF_2 ($K_s = 8{,}0\cdot10^{-8}$) se pueden disolver en 0,25 L de agua? ¿Y en 1,0 L de disolución acuosa que contiene NaF 0,010 M?

(Córdoba 2010) (Granada 2016)

El equilibrio correspondiente a la disolución del $HgF_2(s)$ es:

$$HgF_2(s) \leftrightarrows Hg^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Hg^{2+}]\ [F^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del HgF_2 y considerando que en el equilibrio:

$$[Hg^{2+}] = s \qquad [F^-] = 2\ s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\ s)^2 = 4\ s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$8{,}0\cdot10^{-8} = 4\ s^3 \quad \rightarrow \quad s = 2{,}7\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad a g L^{-1}:

$$\frac{2{,}7\cdot10^{-3}\ \text{mol HgF}_2}{\text{L}} \cdot \frac{238{,}6\ \text{g HgF}_2}{\text{mol HgF}_2} = 0{,}65\ \text{g L}^{-1}$$

La masa de HgF_2 que se puede disolver en 0,25 L de agua es:

$$0{,}25\ \text{L agua} \cdot \frac{0{,}65\ \text{g HgF}_2}{\text{L agua}} = 0{,}16\ \text{g HgF}_2$$

▪ El NaF se encuentra totalmente disociado en disolución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NaF(aq) \rightarrow Na^+(aq) + F^-(aq)$$

0,010 M 0,010 M

Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de $[F^-]$ en el equilibrio es:

$$[F^-] = (2\ s + 0{,}010)\ \text{M}$$

Como $2\ s << 0{,}010$ M; se puede aproximar sin cometer gran error que:

$$[F^-] = (2s + 0{,}010)\ \text{M} \approx 0{,}010\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando $[F^-] = 0{,}010$ M, el valor de s', la nueva solubilidad es:

$$8{,}0\cdot10^{-8} = s' \cdot (0{,}010\ \text{M})^2 \quad \rightarrow \quad s = 8{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

La masa de HgF_2 que se puede disolver en 1,0 L de esta disolución es:

$$1{,}0\ \text{L disolución} \cdot \frac{8{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol HgF}_2}{\text{L disolución}} \cdot \frac{238{,}6\ \text{g HgF}_2}{\text{mol HgF}_2} = 0{,}19\ \text{g HgF}_2$$

9.10. Se añaden 0,2827 g de yodato de plata a un litro de agua, se agita durante un rato y se filtra. La masa de sólido no disuelto, retenido en el filtro, es 0,2338 g. Calcule la constante producto de solubilidad del yodato de plata.

(Murcia 2011)

El equilibrio correspondiente a la disolución del $AgIO_3(s)$ es:

$$AgIO_3(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + IO_3^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[IO_3^-]$$

Llamando s a la solubilidad molar del $AgIO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [IO_3^-] = s$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$s = \frac{(0{,}2827 - 0{,}2338)\ \text{g AgIO}_3}{1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol AgIO}_3}{282{,}9\ \text{g AgIO}_3} = 1{,}73\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de K_s que se obtiene es:

$$K_s = (1{,}73\cdot10^{-4})^2 = 2{,}99\cdot10^{-8}$$

9.11. Conocido el producto de solubilidad del hidróxido de hierro(II), $Fe(OH)_2$, ($K_s = 3{,}16\cdot10^{-11}$) si en el agua de un manantial de aguas ferruginosas que contiene 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} se eleva el pH a 7,8, ¿precipitará dicho hidróxido?
¿A qué pH comienza la precipitación de dicho hidróxido?

(Córdoba 2011) (Valencia 2016)

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Fe(OH)_2(s)$ es:

$$Fe(OH)_2(s) \leftrightarrows Fe^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Fe^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Las concentraciones iónicas iniciales son:

$$[Fe^{2+}] = \frac{10\ \text{mg Fe}^{2+}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{1\ \text{g Fe}^{2+}}{10^3\ \text{mg Fe}^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}^{2+}}{55{,}8\ \text{g Fe}^{2+}} = 1{,}8\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

Si la disolución tiene pH = 7,8; los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$\text{pOH} = 14{,}0 - 7{,}8 = 6{,}2$$

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-6{,}2}\ \text{M} = 6{,}3\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Fe^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$$

El valor de producto iónico es:

$$(1{,}8\cdot10^{-4})\cdot(6{,}3\cdot10^{-7})^2 = 7{,}2\cdot10^{-17}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que K_s, por tanto, no se forma precipitado de $Fe(OH)_2$.

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando $[Fe^{2+}] = 1{,}8\cdot10^{-4}$ M, el valor de $[OH^-]$ para que comience a precipitar $Fe(OH)_2$ es:

$$3{,}2\cdot10^{-11} = (1{,}8\cdot10^{-4}\ \text{M})\cdot[OH^-]^2 \quad\rightarrow\quad [OH^-] = 4{,}2\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(4{,}2\cdot10^{-4}) = 3{,}4 \quad\rightarrow\quad \text{pH} = 14{,}0 - 3{,}4 = 10{,}6$$

(En Valencia 2016 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

9.12. El producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) en agua pura a 25 °C es $1{,}01\cdot10^{-9}$. Calcule:
a) La solubilidad del mismo a esta temperatura.
b) La solubilidad del yoduro de plomo(II) en una disolución 0,10 M de yoduro de potasio.
c) Si a 25 °C se mezclan 50 mL de yoduro de sodio 0,10 M con 50 mL de nitrato de plomo(II) 0,010 M, ¿se producirá precipitado?

(Granada 2011)

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del PbI_2 y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [I^-] = 2\ s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s\cdot(2\ s)^2 = 4\ s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$1{,}01\cdot10^{-9} = 4\ s^3 \quad\rightarrow\quad s = 6{,}32\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

b) Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de $[I^-]$ en el equilibrio es:

$$[I^-] = (2\ s + 0{,}10)\ \text{M}$$

Como $2\ s << 0{,}10$ M; se puede aproximar sin cometer gran error que:

$$[I^-] = (2s + 0{,}10)\ \text{M} \approx 0{,}10\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando $[I^-] = 0{,}10$ M, el valor de s', la nueva solubilidad es:

$$1{,}01\cdot10^{-9} = s'\cdot(0{,}010\ \text{M})^2 \quad\rightarrow\quad s' = 1{,}0\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al añadir un ion común el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso hacia la formación del sólido, lo que provoca que la solubilidad disminuya.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Pb(NO_3)_2$ y KI es:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ KNO_3(aq)$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Pb^{2+}]\,[I^-]^2 > K_s$$

Como $Pb(NO_3)_2$ y KI se encuentran totalmente ionizados y considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de Pb^{2+} y I^- una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[Pb^{2+}] = \frac{50\ \text{mL}\ Pb(NO_3)_2\ 0{,}010\ \text{M} \cdot \frac{0{,}010\ \text{mmol}\ Pb(NO_3)_2}{1\ \text{mL}\ Pb(NO_3)_2\ 0{,}010\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Pb^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Pb(NO_3)_2}}{(50+50)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

$$[I^-] = \frac{50\ \text{mL KI}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol KI}}{1\ \text{mL KI}\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ I^-}{1\ \text{mmol KI}}}{(50+50)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-2}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0\cdot10^{-3}) \cdot (5{,}0\cdot10^{-2})^2 = 1{,}3\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí que se forma precipitado de PbI_2.

9.13. La solubilidad del PbI_2 en agua pura a 25 °C es 0,70 g L^{-1}. Determine:
a) El valor de la constante producto de solubilidad.
b) Si esta sal precipita cuando se añadan 2,0 g de yoduro de sodio a 100 mL de una disolución 0,012 M nitrato de plomo(II).

(Cantabria 2011)

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del PbI_2 y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [I^-] = 2\ s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\ s)^2 = 4\ s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$s = \frac{0{,}70\ \text{g}\ PbI_2}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ PbI_2}{461{,}0\ \text{g}\ PbI_2} = 1{,}5\cdot10^{-3}$$

El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = 4 \cdot (1{,}5\cdot10^{-3})^3 = 1{,}4\cdot10^{-8}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Pb(NO_3)_2$ y NaI es:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ NaI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ NaNO_3(aq)$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Pb^{2+}]\ [I^-]^2 > K_s$$

Como $Pb(NO_3)_2$ y NaI se encuentran totalmente ionizados y considerando despreciable la variación de volumen por la adición del NaI(s), las concentraciones de Pb^{2+} y I^- una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2] = 0{,}012\ \text{M}$$

$$[I^-] = \frac{2{,}0\ \text{g NaI} \cdot \frac{1\ \text{mol NaI}}{149{,}9\ \text{g NaI}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ I^-}{1\ \text{mmol NaI}}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}13\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(0{,}012) \cdot (0{,}13)^2 = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí que se forma precipitado de PbI_2.

9.14. Se hace pasar una corriente de sulfuro de hidrógeno, H_2S, sobre una disolución que es 0,10 M en iones Zn^{2+} y Mn^{2+}.
a) Calcule la concentración de iones S^{2-} para que precipite el sulfuro correspondiente.
b) ¿Cuál será la concentración de iones S^{2-} para que precipite el segundo ion metálico?
c) ¿Cuál será la concentración del primer catión cuando empieza a precipitar el segundo?
(Datos. K_s (ZnS) = $2{,}0 \cdot 10^{-25}$; K_s (MnS) = $3{,}0 \cdot 10^{-14}$).

(Granada 2012)

a-b) Para que precipite una sustancia es preciso que se alcance su producto de solubilidad.

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del ZnS(s) es:

$$ZnS(s) \leftrightarrows Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Zn^{2+}]\,[S^{2-}] = 2{,}0 \cdot 10^{-25}$$

El valor de $[S^{2-}]$ para que comience a precipitar el ZnS es:

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Zn^{2+}]} = \frac{2{,}0 \cdot 10^{-25}}{0{,}10} = 2{,}0 \cdot 10^{-24}\ M$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del MnS es:

$$MnS(s) \leftrightarrows Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

El producto de solubilidad correspondiente es:

$$K_s = [Mn^{2+}]\,[S^{2-}] = 3{,}0 \cdot 10^{-14}$$

El valor de $[S^{2-}]$ para que comience a precipitar el MnS es:

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Mn^{2+}]} = \frac{3{,}0 \cdot 10^{-14}}{0{,}10} = 3{,}0 \cdot 10^{-13}\ M$$

Precipita en primer lugar el ZnS ya que requiere un menor valor de $[S^{2-}]$ para que se alcance su K_s.

c) Cuando comienza a precipitar el Mn^{2+} el valor de $[S^{2-}] = 3{,}0 \cdot 10^{-13}$ M. Sustituyendo en la expresión de K_s del ZnS se obtiene que $[Zn^{2+}]$ en ese instante es:

$$2{,}0 \cdot 10^{-25} = [Zn^{2+}] \cdot (3{,}0 \cdot 10^{-13}\ M) \quad \rightarrow \quad [Zn^{2+}] = 6{,}7 \cdot 10^{-13}\ M$$

9.15. Se preparan 50 mL de dos disoluciones, una con 5,0 g de cloruro de calcio y otra con 5,0 g de carbonato de sodio. Se vierte una disolución sobre otra (se puede suponer volúmenes aditivos).
a) Se observa la aparición de un precipitado. Nombre y escriba la fórmula del compuesto que precipita.
b) Una vez realizada la precipitación, calcule la concentración de iones presentes en la disolución.
Se filtra la disolución, se seca y se pesa el precipitado.
c) ¿Qué masa tiene el precipitado?
Mediante una espátula se coge el precipitado y se introduce en un tubo de ensayo añadiendo unos pocos mililitros de disolución de ácido clorhídrico 1,0 M agitando suavemente hasta que desaparezca todo el precipitado.
d) ¿Cuántos mL de disolución ácida se debe echar?
e) Mientras se añade la disolución de ácido clorhídrico se observa un burbujeo, ¿de qué gas se trata?
(Dato. K_s ($CaCO_3$) = $8{,}7 \cdot 10^{-9}$).

(Asturias 2012)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre cloruro de calcio, $CaCl_2$, y carbonato de sodio, Na_2CO_3, es:

$$CaCl_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + CaCO_3(s)$$

El sólido formado es carbonato de calcio, $CaCO_3$.

b) Tanto Na_2CO_3 y $CaCl_2$ se encuentran totalmente disociados en disolución acuosa de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$CaCl_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Para determinar las concentraciones de los iones en disolución es preciso saber antes la cantidad de precipitado de $CaCO_3$ que se forma que viene determinada por el reactivo limitante:

$$5{,}0\ g\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{106{,}0\ g\ Na_2CO_3} \cdot \frac{10^3\ mmol\ Na_2CO_3}{1\ mol\ Na_2CO_3} = 47\ mmol\ Na_2CO_3$$

$$5{,}0\ g\ CaCl_2 \cdot \frac{1\ mol\ CaCl_2}{111{,}0\ g\ CaCl_2} \cdot \frac{10^3\ mmol\ CaCl_2}{1\ mol\ CaCl_2} = 45\ mmol\ CaCl_2$$

Como la reacción es mol a mol y existen menos moles de $CaCl_2$, este se gasta completamente por lo que actúa como reactivo limitante que determina la cantidad de precipitado formado:

$$45\ mmol\ CaCl_2 \cdot \frac{1\ mmol\ CaCO_3}{1\ mmol\ CaCl_2} = 45\ mmol\ CaCO_3$$

Considerando volúmenes aditivos, el valor de $[CO_3^{2-}]$ en disolución se calcula mediante la expresión:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{47\ mmol\ CaCO_3\ (inicial) - 45\ mmol\ CaCO_3\ (precipitado)}{(50 + 50)\ mL\ disolución} \cdot \frac{1\ mmol\ CO_3^{2-}}{1\ mmol\ CaCO_3} = 0{,}020\ M$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaCO_3(s)$ es:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que el valor de $[Ca^{2+}]$ en disolución es:

$$8{,}7 \cdot 10^{-9} = [Ca^{2+}] \cdot (0{,}020\ M) \quad \rightarrow \quad [Ca^{2+}] = 4{,}4 \cdot 10^{-7}\ M$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de los otros iones presentes en la disolución son:

$$[Cl^-] = \frac{45\ mmol\ CaCl_2}{(50 + 50)\ mL\ disolución} \cdot \frac{2\ mmol\ NaCl}{1\ mmol\ CaCl_2} \cdot \frac{1\ mmol\ Cl^-}{1\ mmol\ NaCl} = 0{,}090\ M$$

$$[Na^+] = \frac{45\ mmol\ CaCl_2}{(50 + 50)\ mL\ disolución} \cdot \frac{2\ mmol\ NaCl}{1\ mmol\ CaCl_2} \cdot \frac{1\ mmol\ Na^+}{1\ mmol\ NaCl} +$$

$$+ \frac{47\ mmol\ CaCO_3\ (inic.) - 45\ mmol\ CaCO_3\ (precip.)}{(50 + 50)\ mL\ disolución} \cdot \frac{1\ mmol\ Na_2CO_3}{1\ mmol\ CaCO_3} \cdot \frac{2\ mmol\ Na^+}{1\ mmol\ Na_2CO_3} = 0{,}094\ M$$

c) La masa de $CaCO_3$ precipitado es:

$$45\ mmol\ CaCO_3 \cdot \frac{100{,}1\ mg\ CaCO_3}{1\ mmol\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ g\ CaCO_3}{10^3\ mg\ CaCO_3} = 4{,}5\ g\ CaCO_3$$

d-e) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Na_2CO_3 y HCl es:

$$CaCO_3(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando Na_2CO_3 y HCl se obtiene el volumen de HCl 1,0 M consumido por el precipitado:

$$45\ mmol\ CaCO_3 \cdot \frac{2\ mmol\ HCl}{1\ mmol\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 1{,}0\ M}{1{,}0\ mmol\ HCl} = 90\ mL\ HCl\ 1{,}0\ M$$

El gas que se desprende es el dióxido de carbono, CO_2, que procede de la descomposición del ácido carbónico formado.

9.16. El agua potable contiene diversas sales (cloruro de sodio, cloruro de magnesio, etc.) cuyo contenido depende de su manantial de procedencia y del tratamiento recibido. Algunas aportan un cierto sabor al agua; por este motivo, el límite máximo admisible de iones cloruro en el agua potable es de 250 ppm (250 mg L^{-1}). Una de las técnicas empleadas para analizar el contenido de iones cloruro en una muestra de agua es el método de Mohr, que se basa en la formación de un compuesto insoluble con el ion plata (cloruro de plata).
Como indicador se añaden unas gotas de disolución de cromato de potasio y luego se mide el volumen de una disolución de nitrato de plata, de concentración conocida, que debe añadirse antes de que aparezca un precipitado rojo de cromato de plata.
Para determinar la cantidad de cloruro que hay en un agua potable se valora una muestra de 25,0 mL de la misma con nitrato de plata 0,010 M, utilizando cromato de potasio como indicador. El color rojo ladrillo aparece cuando se han adicionado 15,0 mL de la sal de plata.
a) Nombre y represente los materiales necesarios para realizar esta valoración, dibuje un esquema del procedimiento experimental e indique dónde se coloca cada sustancia usada.
b) Determine la solubilidad en agua de cada compuesto y razone si el cromato de potasio es un indicador adecuado.
c) Calcule el contenido de cloruros en el agua analizada y justifique si es apta para el consumo.
(Datos. K_s (cromato de plata) = $1{,}9\cdot10^{-12}$; K_s (cloruro de plata) = $1{,}6\cdot10^{-10}$).

(Asturias 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre los iones cloruro presentes en el agua y nitrato de plata añadido es:

$$Cl^-(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow NO_3^-(aq) + AgCl(s)$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre los iones plata procedentes del nitrato de plata y el cromato de potasio es:

$$2\ Ag^+(aq) + K_2CrO_4(aq) \rightarrow 2\ K^+(aq) + Ag_2CrO_4(s)$$

La figura muestra un esquema del montaje experimental donde se ve parte el material necesario para el proceso como una bureta 25 mL (contiene la disolución valorante de $AgNO_3$ 0,010 M), el soporte y la pinza de bureta, un matraz Erlenmeyer 100 mL (contiene la muestra de agua a analizar).

Además, son necesarios una pipeta 25 mL y propipeta (para medir la muestra de agua) y otra pipeta de 1 mL para añadir la disolución de K_2CrO_4 (de color amarillo) que actúa como indicador.

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) formado es:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Llamando s a la solubilidad molar del AgCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}6\cdot10^{-10} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}3\cdot10^{-5}\ M$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_2CrO_4(s)$ formado es:

$$Ag_2CrO_4(s) \leftrightarrows 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}]$$

Llamando s a la solubilidad molar del Ag_2CrO_4 y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = 2\ s \qquad\qquad [CrO_4^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\ s)^2 = 4\ s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$1{,}9{\cdot}10^{-12} = 4\ s^3 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}8{\cdot}10^{-5}\ \text{M}$$

La solubilidad de Ag_2CrO_4 es mayor que la del AgCl, esto determina que el Ag_2CrO_4 comienze a precipitar cuando ya haya precipitado todo el AgCl.

c) Relacionando la cantidad de $AgNO_3$ gastado con la cantidad de muestra se puede determinar el contenido en Cl^- en la muestra de agua:

$$[Cl^-] = \frac{25{,}0\ \text{mL}\ AgNO_3\ 0{,}010\ \text{M} \cdot \frac{0{,}010\ \text{mmol}\ AgNO_3}{1\ \text{mL}\ AgNO_3\ 0{,}010\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol}\ AgNO_3} \cdot \frac{35{,}5\ \text{mg}\ Cl^-}{1\ \text{mmol}\ Cl^-}}{25{,}0\ \text{mL muestra}} = 213\ \text{mg L}^{-1}$$

La muestra de agua analizada es apta para el consumo ya que cumple la normativa de que su $[Cl^-]$ sea menor de 250 mg L^{-1}.

5.17. Una disolución saturada de cloruro de plomo(II) tiene a 25 °C una concentración de Pb^{2+} de $1{,}6{\cdot}10^{-2}$ mol L^{-1}.

$PbCl_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$

a) Calcule la concentración de Cl^- de esta disolución.

b) Calcule K_s a dicha temperatura.

c) Razone el aumento o la disminuación de la solubilidad del cloruro de plomo(II) con la adición de NaCl.

(Canarias 2013)

a) De acuerdo con el balance de materia, en el equilibrio se cumple que:

$$[Cl^-] = 2\ [Pb^{2+}] = 3{,}2{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\ [Cl^-]^2$$

El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = (1{,}6{\cdot}10^{-2}) \cdot (3{,}2{\cdot}10^{-2})^2 = 1{,}6{\cdot}10^{-5}$$

c) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al añadir un ion común el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso hacia la formación del sólido, lo que provoca que la solubilidad disminuya.

9.18. A una disolución que contiene 9,31 g de $Pb(NO_3)_2$ en 600 mL de disolución se le añade progresivamente ion I^- sin que varíe significativamente su volumen. ¿Cuál es la concentración de ion I^- cuando ha precipitado el 99,8 % del Pb^{2+} como PbI_2, si el producto de solubilidad de este es igual a $9{,}6{\cdot}10^{-9}$.

(Cantabria 2013)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Pb(NO_3)_2$ y I^- es:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ I^-(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ NO_3^-(aq)$$

La concentración inicial de $[Pb^{2+}]$ es:

$$[Pb^{2+}]_0 = \frac{9{,}31\ \text{g Pb(NO}_3)_2}{600\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol Pb(NO}_3)_2}{331{,}2\ \text{g Pb(NO}_3)_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Pb}^{2+}}{1\ \text{mol Pb(NO}_3)_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0469\ \text{M}$$

La concentración de $[Pb^{2+}]$ que precipita es:

$$[Pb^{2+}]_{\text{precipitado}} = 0{,}0469\ \text{M (inicial)} \cdot \frac{99{,}8\ \text{M (precipitado)}}{100\ \text{M (inicial)}} = 0{,}0468\ \text{M}$$

La cantidad de Pb^{2+} que queda en disolución es:

$$[Pb^{2+}]_{\text{disolución}} = 0{,}0469\ \text{M (inicial)} - 0{,}0468\ \text{M (precipitado)} = 1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando $[Pb^{2+}] = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M, el valor de $[I^-]$ de la disolución es:

$$9{,}6 \cdot 10^{-9} = (1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{M}) \cdot [I^-]^2 \quad \rightarrow \quad [I^-] = 9{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

9.19. Teniendo en cuenta que la constante producto de solubilidad del carbonato de bario, $BaCO_3$, es $5{,}0 \cdot 10^{-9}$ y la solubilidad del sulfato de bario, $BaSO_4$, es de $2{,}45 \cdot 10^{-3}$ g L^{-1}, conteste a las siguientes cuestiones:
a) ¿Cuál de los dos compuestos tiene menor solubilidad en agua?
b) ¿Cuál es la solubilidad, expresada en g L^{-1}, de cada uno de estos compuestos en una disolución de nitrato de bario de concentración $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ M.
c) ¿Qué cantidad de cloruro de bario hay que añadir a 0,500 L de una disolución que contiene los aniones CO_3^{2-} y SO_4^{2-} en concentración $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M para que empiece a precipitar el sulfato de bario?
d) Si en la disolución del apartado anterior se continúa añadiendo cloruro de bario hasta que empiece a precipitar el carbonato de bario, ¿cuál es la concentración de sulfato que permanece en disolución en ese momento?
e) ¿Qué masa de sulfato de bario se habrá formado hasta ese momento?

(Castilla y León 2014)

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaCO_3(s)$ es:

$$BaCO_3(s) \leftrightarrows Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\ [CO_3^{2-}]$$

Llamando s a la solubilidad molar del $BaCO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$5{,}0 \cdot 10^{-9} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad:

$$\frac{7{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{mol BaCO}_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{197{,}3\ \text{g BaCO}_3}{1\ \text{mol BaCO}_3} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}\ \text{g L}^{-1}$$

Como se observa, la solubilidad del $BaSO_4$ ($2{,}45 \cdot 10^{-3}$ g L^{-1}) es menor que la solubilidad del $BaCO_3$ ($1{,}4 \cdot 10^{-2}$ g L^{-1}).

b) Se trata del caso de la solubilidad de sustancias $BaCO_3$ y $BaSO_4$ en una disolución de otra sustancia, $Ba(NO_3)_2$, con la que presentan un ion común.

Considerando que el $Ba(NO_3)_2$ es una sustancia que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada, el valor de $[Ba^{2+}]$ en el equilibrio es:

$$[Ba^{2+}] = (s + 2{,}0 \cdot 10^{-3})\ \text{M}$$

Como $s << 2{,}0{\cdot}10^{-3}$ M; se puede aproximar sin mucho error que:

$$[Ba^{2+}] = (s + 2{,}0{\cdot}10^{-3})\ \text{M} \approx 2{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{M}.$$

▪ <u>Solubilidad del $BaCO_3$</u>

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, queda como:

$$5{,}0{\cdot}10^{-9} = s \cdot (2{,}0{\cdot}10^{-3})$$

El valor de la solubilidad molar del $BaCO_3$ en esta disolución es:

$$s = \frac{5{,}0{\cdot}10^{-9}}{2{,}0{\cdot}10^{-3}} = 2{,}5{\cdot}10^{-6}\ \text{M}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad:

$$\frac{2{,}5{\cdot}10^{-6}\ \text{mol BaCO}_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{197{,}3\ \text{g BaCO}_3}{1\ \text{mol BaCO}_3} = 4{,}9{\cdot}10^{-4}\ \text{g L}^{-1}$$

▪ <u>Solubilidad del $BaSO_4$</u>

En primer lugar es preciso calcular la constante producto de solubilidad de esta sustancia. El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaSO_4(s)$ es:

$$BaSO_4(s) \leftrightarrows Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

Llamando s a la solubilidad molar del $BaSO_4$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

La solubilidad molar del $BaSO_4$ es:

$$s = \frac{2{,}45{\cdot}10^{-3}\ \text{g BaSO}_4}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol BaSO}_4}{233{,}3\ \text{g BaSO}_4} = 1{,}05{\cdot}10^{-5}\ \text{M}$$

El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = (1{,}05{\cdot}10^{-5})^2 = 1{,}10{\cdot}10^{-10}$$

De la misma forma que con la sustancia anterior, el valor de $[Ba^{2+}]$ en el equilibrio en la nueva disolución es, $[Ba^{2+}] \approx 2{,}0{\cdot}10^{-3}$ M.

La expresión de la constante producto de solubilidad queda como:

$$1{,}1{\cdot}10^{-10} = s \cdot (2{,}0{\cdot}10^{-3})$$

El valor de la solubilidad molar del $BaSO_4$ en esta disolución es:

$$s = \frac{1{,}10{\cdot}10^{-10}}{2{,}0{\cdot}10^{-3}} = 5{,}5{\cdot}10^{-8}\ \text{M}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad:

$$\frac{5{,}5{\cdot}10^{-8}\ \text{mol BaSO}_4}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{233{,}3\ \text{g BaSO}_4}{1\ \text{mol BaSO}_4} = 1{,}3{\cdot}10^{-5}\ \text{g L}^{-1}$$

Como se observa, al añadir un ion común el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido, lo que provoca que ambas solubilidades disminuyan.

c) El $BaCl_2$ es una sustancia que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada según:

$$BaCl_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando la disolución tiene $[SO_4^{2-}] = 1{,}0\cdot10^{-4}$ M, el valor de $[Ba^{2+}]$ para que comience a precipitar $BaSO_4$ es:

$$[Ba^{2+}] = \frac{1{,}1\cdot10^{-10}}{1{,}0\cdot10^{-4}} = 1{,}1\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

La masa de $BaCl_2$ a añadir a 0,500 L de disolución para conseguir ese valor de $[Ba^{2+}]$ es:

$$0{,}500\ \text{L disolución} \cdot \frac{1{,}1\cdot10^{-6}\ \text{mol}\ Ba^{2+}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ BaCl_2}{1\ \text{mol}\ Ba^{2+}} \cdot \frac{208{,}3\ \text{g}\ BaCl_2}{1\ \text{mol}\ BaCl_2} = 1{,}2\cdot10^{-4}\ \text{g}\ BaCl_2$$

d) Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando la disolución tiene $[CO_3^{2-}] = 1{,}0\cdot10^{-4}$ M, el valor de $[Ba^{2+}]$ para que comience a precipitar $BaCO_3$ es :

$$[Ba^{2+}] = \frac{5{,}0\cdot10^{-9}}{1{,}0\cdot10^{-4}} = 5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

El valor de $[SO_4^{2-}]$ en la disolución cuando $[Ba^{2+}] = 5{,}0\cdot10^{-5}$ M, es:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1{,}1\cdot10^{-10}}{5{,}0\cdot10^{-5}} = 2{,}2\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

e) El valor de $[SO_4^{2-}]$ que corresponde a la cantidad de $BaSO_4$ que precipita para el valor de $[SO_4^{2-}]$ obtenido en el apartado anterior es:

$$1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M (inicial)} - 2{,}2\cdot10^{-6}\ \text{M (disolución)} = 9{,}8\cdot10^{-5}\ \text{M (precipitado)}$$

La masa de $BaSO_4$ precipitado en 0,500 L de disolución:

$$0{,}500\ \text{L disolución} \cdot \frac{9{,}8\cdot10^{-5}\ \text{mol}\ SO_4^{2-}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ BaSO_4}{1\ \text{mol}\ SO_4^{2-}} \cdot \frac{233{,}3\ \text{g}\ BaSO_4}{1\ \text{mol}\ BaSO_4} = 0{,}011\ \text{g}\ BaSO_4$$

9.20. El término cal incluye el óxido de calcio, CaO, (cal viva) y el hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, (cal apagada). Se utiliza en siderurgia para eliminar impurezas ácidas, en el control de la contaminación del aire para eliminar óxidos ácidos como el SO_2 y en el tratamiento del agua. La cal viva se obtiene industrialmente a partir de la descomposición térmica de piedra caliza, $CaCO_3$, en grandes hornos de cal. A 897 °C la constante de equilibrio para la disociación del carbonato de calcio vale $K_p = 1$ atm.

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g) \qquad (1)$$

La cal viva es la fuente más barata de sustancias básicas, pero es insoluble en agua. Sin embargo, reacciona con agua para producir cal apagada. El $Ca(OH)_2$ tiene una solubilidad limitada, de manera que no puede utilizarse para preparar disoluciones acuosas de pH elevado. En cambio, si se hace reaccionar con un carbonato soluble, como el $Na_2CO_3(aq)$, la disolución que se obtiene tiene pH mucho más alto.

$$Ca(OH)_2(s) + CO_3^{2-}(aq) \leftrightarrows CaCO_3(s) + 2\ OH^-(aq) \qquad (2)$$

a) Si en un recipiente cerrado de 10,0 L se introducen 50 g de carbonato de calcio en atmósfera de nitrógeno, a 1 atm y 25 °C, y a continuación se calienta hasta 897 °C, determine la composición de la fase gaseosa cuando se alcance el equilibrio.
b) Calcule la fracción de carbonato de calcio que ha descompuesto.
c) Calcule el pH de una disolución acuosa saturada de $Ca(OH)_2$.
d) Considerando que la reacción (2) puede obtenerse combinando los equilibrios de solubilidad del $Ca(OH)_2$ y del $CaCO_3$, determine el valor de K_c para esta reacción.
e) Si la concentración inicial de carbonato de sodio en la disolución es 0,10 M, demuestre que el pH de la reacción (2) en el equilibrio es mayor que en la disolución saturada de $Ca(OH)_2$.
(Datos. K_s ($Ca(OH)_2$) = $5{,}5\cdot10^{-6}$; s ($CaCO_3$) = $5{,}29\cdot10^{-6}$).

(Asturias 2014)

a) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de N_2 contenida en el interior del recipiente es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}409\ \text{mol N}_2$$

El número de moles de CO_2 formados en la descomposición térmica del $CaCO_3$ puede obtenerse a partir del equilibrio (1):

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{CO_2}$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad de CO_2 contenida en el interior del recipiente es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (897 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}104\ \text{mol CO}_2$$

Las fracciones molares de cada uno de los gases son, respectivamente:

$$y_{CO_2} = \frac{0{,}104\ \text{mol CO}_2}{0{,}104\ \text{mol CO}_2 + 0{,}409\ \text{mol N}_2} = 0{,}203$$

$$y_{N_2} = \frac{0{,}409\ \text{mol N}_2}{0{,}104\ \text{mol CO}_2 + 0{,}409\ \text{mol N}_2} = 0{,}797$$

b) El número de moles de $CaCO_3$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$50\ \text{g CaCO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3} = 0{,}50\ \text{mol CaCO}_3$$

Los moles de CO_2 formados en el equilibrio proporcionan la cantidad de $CaCO_3$ que se ha descompuesto:

$$0{,}104\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} = 0{,}104\ \text{mol CaCO}_3$$

La fracción de $CaCO_3$ inicial que se ha descompuesto es:

$$0{,}104\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{0{,}104\ \text{mol CaCO}_3\ \text{(descompuesto)}}{0{,}51\ \text{mol CaCO}_3\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 21\ \%$$

c) El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca(OH)_2(s)$ es:

$$Ca(OH)_2(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\ [OH^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del $Ca(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2\ s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\ s)^2 = 4\ s^3$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que el valor de la solubilidad molar es:

$$5{,}5 \cdot 10^{-6} = 4\ s^3 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$[OH^-] = 2 \cdot (1{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}) = 2{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (2{,}2\cdot 10^{-2}) = 1{,}7 \qquad pH = 14{,}0 - 1{,}7 = 12{,}3$$

d) Para obtener el valor de la constante de equilibrio de la reacción (2) a partir de los valores de las constantes K_s del $Ca(OH)_2$ y del $CaCO_3$ es preciso calcular previamente el valor de la K_s de esta última sustancia.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaCO_3(s)$ es:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

Llamando s a la solubilidad molar del $CaCO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de K_s para el $CaCO_3$ es:

$$K_s = (5{,}29\cdot 10^{-6})^2 = 2{,}80\cdot 10^{-11}$$

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción (2) es:

$$K_c = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$$

Despejando $[Ca^{2+}]$ de las expresiones de las constantes producto de solubilidad del $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ se obtiene:

$$\left.\begin{aligned} [Ca^{2+}] &= \frac{K_{s\,(Ca(OH)_2)}}{[OH^-]^2} \\ [Ca^{2+}] &= \frac{K_{s\,(CaCO_3)}}{[CO_3^{2-}]} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad \frac{K_{s\,(Ca(OH)_2)}}{K_{s\,(CaCO_3)}} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K_c$$

Sustituyendo ambas constantes se obtiene que el valor de K_c es:

$$K_c = \frac{5{,}50\cdot 10^{-6}}{2{,}80\cdot 10^{-11}} = 1{,}97 \cdot 10^5$$

e) El valor tan grande obtenido para la constante de equilibrio K_c indica que no se trata de un verdadero equilibrio y la reacción está completamente desplazada hacia la derecha.

Relacionando $[CO_3^{2-}]$ con $[OH^-]$ se puede calcular el pOH de esta reacción (2):

$$[OH] = 2\,[CO_3^{2-}] = 2 \cdot (0{,}10\ M) = 0{,}20\ M$$

$$pOH = -\log (0{,}20) = 0{,}70$$

El valor del pH es:

$$pH = 14{,}0 - 0{,}70 = 13{,}3$$

Como se observa, el pH de esta reacción (13,3) es mayor que el de una disolución saturada de $Ca(OH)_2$ (12,3).

9.21. Una disolución contiene los siguientes cationes Ag^+, Pb^{2+} y Hg_2^{2+} en concentración $1{,}00\cdot10^{-2}$ M. A esta disolución se le va añadiendo lentamente una disolución de NaCl.
a) ¿Cuál será el orden de precipitación de los iones en forma de cloruro de metal?
b) Considerando que la separación será completa cuando en disolución queda menos del 0,1 % de la concentración inicial, ¿se podrá separar cuantitativamente por precipitación alguno de dichos iones metálicos de la disolución?
(Datos. K_s (AgCl) = $1{,}99\cdot10^{-10}$; K_s ($PbCl_2$) = $1{,}58\cdot10^{-5}$; K_s (Hg_2Cl_2) = $1{,}25\cdot10^{-18}$).

(Castilla y León 2015)

a) Para que precipite una sustancia es preciso que se alcance su producto de solubilidad.

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}99\cdot10^{-10}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando la disolución tiene $[Ag^+] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ M, el valor de $[Cl^-]$ para que comience a precipitar AgCl es:

$$[Cl^-] = \frac{1{,}99\cdot10^{-10}}{1{,}00\cdot10^{-2}} = 1{,}99\cdot10^{-8}\ \text{M}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbCl_2(s)$ es:

$$PbCl_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1{,}58\cdot10^{-5}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando la disolución tiene $[Pb^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ M, el valor de $[Cl^-]$ para que comience a precipitar $PbCl_2$ es:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}58\cdot10^{-5}}{1{,}00\cdot10^{-2}}} = 3{,}97\cdot10^{-2}\ \text{M}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $Hg_2Cl_2(s)$ es:

$$Hg_2Cl_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1{,}25\cdot10^{-18}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando la disolución tiene $[Hg_2^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ M, el valor de $[Cl^-]$ para que comience a precipitar Hg_2Cl_2 es:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Hg_2^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}25\cdot10^{-18}}{1{,}00\cdot10^{-2}}} = 1{,}12\cdot10^{-8}\ \text{M}$$

▪ Precipita en primer lugar Hg_2Cl_2 ya que requiere un menor valor de $[Cl^-]$ para que se alcance su K_s.

▪ A continuación, precipita AgCl, ya que el valor de $[Cl^-]$ que se necesita para alcanzar su K_s es mayor que el anterior.

▪ Finalmente, precipita $PbCl_2$ ya que es el requiere mayor valor de todos los de $[Cl^-]$ obtenidos.

b) Considerando que la separación será completa cuando quede menos del 0,1 % de la concentración inicial:

$$10^{-2}\ \text{M (inicial)} \cdot \frac{0{,}01\ \text{M (final)}}{100\ \text{M (inicial)}} = 10^{-5}\ \text{M (final)}$$

▪ Separación de Ag^+ y Hg_2^{2+}

Según se ha visto, para que comience a precipitar AgCl en una disolución en la que $[Ag^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M es preciso que $[Cl^-] = 1{,}99 \cdot 10^{-8}$ M, y el valor de $[Hg_2^{2+}]$ en ese instante es:

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1{,}25 \cdot 10^{-18}}{(1{,}99 \cdot 10^{-8})^2} = 3{,}15 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Como se observa, el valor obtenido es mayor que 10^{-5} M, por tanto, Ag^+ y Hg_2^{2+} no se pueden separar completamente.

▪ Separación de Ag^+ y Pb^{2+}

Según se ha visto, para que comience a precipitar $PbCl_2$ en una disolución en la que $[Pb^{2+}] = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M es preciso que $[Cl^-] = 3{,}97 \cdot 10^{-2}$ M, y el valor de $[Ag^+]$ en ese instante es:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}99 \cdot 10^{-10}}{3{,}97 \cdot 10^{-2}} = 5{,}01 \cdot 10^{-9}\ \text{M}$$

Como se observa, el valor obtenido es menor que 10^{-5} M, por tanto, Ag^+ y Pb^{2+} sí que se pueden separar completamente.

▪ Separación de Pb^{2+} y Hg_2^{2+}

Según se ha visto, para que comience a precipitar $PbCl_2$ en una disolución en la que $[Pb^{2+}] = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M es preciso que $[Cl^-] = 3{,}97 \cdot 10^{-2}$ M, y el valor de $[Hg_2^{2+}]$ en ese instante es:

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1{,}25 \cdot 10^{-18}}{(3{,}97 \cdot 10^{-2})^2} = 7{,}93 \cdot 10^{-16}\ \text{M}$$

Como se observa, el valor obtenido es menor que 10^{-5} M, por tanto, Pb^{2+} y Hg_2^{2+} sí que se pueden separar completamente.

9.22. Se dispone de una mezcla sólida de cloruro de sodio y sulfito de sodio de la que se quiere averiguar su composición. Para ello se realizan las siguientes operaciones:
Se pesan exactamente 0,500 g de la mezcla, se disuelve en agua hasta un volumen total de 100 mL.
A 10,0 mL de la disolución preparada se le añade gota a gota una disolución 0,100 M de nitrato de plata hasta precipitación total de una mezcla de cloruro de plata y sulfito de plata, consumiendo 8,20 mL de la disolución de nitrato de plata.
a) Escriba las ecuaciones químicas que representan la precipitación de las dos sales.
b) Escriba las ecuaciones químicas que representan la disolución parcial de las sales y la expresión de las constantes de producto de solubilidad en función de la solubilidad para ambas sales.
c) Calcule la composición de la mezcla inicial.
d) Indique de modo razonado cuál de los dos iones precipita antes y calcule el volumen de disolución necesario para que comience a aparecer precipitado (de necesitar la composición de la mezcla, use el dato obtenido en el apartado anterior, si no ha podido hallarlo use una composición del 50 % de cada sal).
e) Calcule la concentración residual del anión que precipita en primer lugar cuando comience la precipitación del segundo.
(Datos. K_s (AgCl) = $1{,}77 \cdot 10^{-10}$; K_s (Ag_2SO_3) = $1{,}50 \cdot 10^{-14}$).

(Asturias 2016)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de precipitación de las dos sales son, respectivamente:

▪ En forma molecular:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

$$2\ AgNO_3(aq) + Na_2SO_3(aq) \rightarrow Ag_2SO_3(s) + 2\ NaNO_3(aq)$$

▪ En forma iónica:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

$$2\ Ag^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2SO_3(s)$$

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Llamando s a la solubilidad molar del AgCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_2SO_3(s)$ es:

$$Ag_2SO_3(s) \leftrightarrows 2\ Ag^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^2\,[SO_3^{2-}]$$

Llamando s a la solubilidad molar del Ag_2SO_3 y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = 2\,s \qquad [SO_3^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = (2\,s)^2 \cdot s = 4\,s^3$$

c) Considerando que se toma una porción de 10,0 mL de la disolución preparada con los 0,500 g de mezcla llevados hasta un volumen de 100,0 mL; la cantidad de mezcla analizada será la décima parte; 0,0500 g.

Llamando x a los mmol de NaCl e y a los de Na_2SO_3 en la mezcla, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$x\ \text{mmol NaCl} \cdot \frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}} + y\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{126{,}1\ \text{mg Na}_2\text{SO}_3}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3} = 0{,}0500\ \text{g mezcla} \cdot \frac{10^3\ \text{mg mezcla}}{1\ \text{g mezcla}}$$

Se puede plantear otra ecuación con la cantidad de $AgNO_3$ consumida de acuerdo con las reacciones escritas en el apartado a):

$$8{,}20\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}100\ \text{M}} = 0{,}820\ \text{mmol AgNO}_3$$

Relacionando esta cantidad con las sustancias de la mezcla inicial:

$$x\ \text{mmol NaCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mol NaCl}} + y\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{2\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3} = 0{,}820\ \text{mmol AgNO}_3$$

Resolviendo el sistema formado por ambas ecuaciones se obtiene:

$$x = 0{,}374\ \text{mmol NaCl} \qquad y = 0{,}223\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3$$

Las masas correspondientes a ambas sustancias son:

$$0{,}374\ \text{mmol NaCl} \cdot \frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}} \cdot \frac{1\ \text{g NaCl}}{10^3\ \text{mg NaCl}} = 0{,}0219\ \text{g NaCl}$$

$$0{,}223\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{126{,}1\ \text{mg Na}_2\text{SO}_3}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3} \cdot \frac{1\ \text{g Na}_2\text{SO}_3}{10^3\ \text{mg Na}_2\text{SO}_3} = 0{,}0281\ \text{g Na}_2\text{SO}_3$$

Teniendo en cuenta el factor de dilución 1:10 correspondiente a la alíquota analizada, las masas de cada sustancia en la mezcla inicial son:

$$10 \cdot (0{,}0219 \text{ g NaCl}) = 0{,}219 \text{ g NaCl} \qquad 10 \cdot (0{,}0281 \text{ g } Na_2SO_3) = 0{,}281 \text{ g } Na_2SO_3$$

Expresando el resultando en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}219 \text{ g NaCl}}{0{,}500 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 43{,}8 \text{ \% NaCl} \qquad \frac{0{,}281 \text{ g } Na_2SO_3}{0{,}500 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 56{,}2 \text{ \% } Na_2SO_3$$

d) Las concentraciones de los aniones son:

$$[Cl^-] = \frac{0{,}374 \text{ mmol NaCl}}{10{,}0 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } Cl^-}{1 \text{ mmol NaCl}} = 3{,}74 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{0{,}223 \text{ mmol } Na_2SO_3}{10{,}0 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } SO_3^{2-}}{1 \text{ mmol } Na_2SO_3} = 2{,}23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Los valores de $[Ag^+]$ para que precipiten las sales en la disolución que tiene las concentraciones aniónicas calculadas son:

- Precipitación del cloruro de plata

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}77 \cdot 10^{-10}}{3{,}74 \cdot 10^{-2}} = 4{,}73 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

- Precipitación del sulfito de plata:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[SO_3^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1{,}50 \cdot 10^{-14}}{2{,}23 \cdot 10^{-2}}} = 8{,}20 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Precipita en primer lugar AgCl ya que requiere un menor valor de $[Ag^+]$ para que se alcance su K_s.

Suponiendo que se añaden V mL de $AgNO_3$ 0,100 M, el volumen para que comience a precipitar AgCl, es decir, para conseguir el valor de $[Ag^+]$ calculado anteriormente es:

$$\frac{V \text{ mL } AgNO_3 \text{ 0,100 M}}{(V + 10{,}0) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}100 \text{ mmol } AgNO_3}{1 \text{ mL } AgNO_3 \text{ 0,100 M}} = 4{,}73 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Se obtiene, $V = 4{,}73 \cdot 10^{-7}$ mL $AgNO_3$ 0,100 M.

Es decir, con la primera gota añadida de $AgNO_3$ 0,100 M es más que suficiente para que comience la precipitación del AgCl.

e) Según se ha visto, para que comience a precipitar Ag_2SO_3 es preciso que $[Ag^+] = 8{,}20 \cdot 10^{-7}$ M, el valor de $[Cl^-]$ en ese instante es:

$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1{,}77 \cdot 10^{-10}}{8{,}20 \cdot 10^{-7}} = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

También puede expresarse en forma de porcentaje:

$$\frac{2{,}16 \cdot 10^{-4} \text{ M (final)}}{3{,}74 \cdot 10^{-2} \text{ M (inicial)}} \cdot 100 = 0{,}58 \text{ \%}$$

9.23. El agua mineral natural puede constituir una importante fuente de minerales ya que contiene elementos esenciales, como el calcio y el magnesio, que son fácilmente absorbidos en el tracto gastrointestinal en su forma iónica. Hay una gran variabilidad en las concentraciones de minerales de las diferentes aguas envasadas. Así, en las aguas envasadas comercializadas en nuestro país, la concentración de Ca^{2+} oscila entre 0,5 y 672 mg/L.
Si se mezclan 100 mL de agua mineral, cuya etiqueta se adjunta, con 10,0 mL de disolución 0,100 M de $Na_2C_2O_4$.
a) ¿Se producirá precipitado de CaC_2O_4 ($K_s = 1{,}30\cdot10^{-9}$)?
b) En caso afirmativo, calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de Ca^{2+}, Na^+ y $C_2O_4^{2-}$ presentes en la disolución.

El agua mineral Sierra Cazorla atendiendo a su residuo seco, esta clasificada como agua de mineralización débil.

- Residuo seco:	430,7 mg/L
- Bicarbonatos:	408,7 mg/L
- Calcio:	78,6 mg/L
- Magnesio:	48,5 mg/L
- Sodio:	1,26 mg/L
- Potasio:	0,46 mg/L
- Sílice:	5 mg/L
- pH:	7,2

LVM Cavendish (Granada 2007)

(Jaén 2017)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Ca^{2+} y $Na_2C_2O_4$ es:

$$Ca^{2+}(aq) + Na_2C_2O_4(s) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + CaC_2O_4(s)$$

Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que K_s.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaC_2O_4(s)$ es:

$$CaC_2O_4(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

La expresión de su constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = 1{,}3\cdot10^{-9}$$

La concentración molar de Ca^{2+} en el agua es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{78{,}6\ \text{mg}\ Ca^{2+}\cdot\dfrac{1\ \text{g}\ Ca^{2+}}{10^3\ \text{mg}\ Ca^{2+}}\cdot\dfrac{1\ \text{mol}\ Ca^{2+}}{40{,}1\ \text{g}\ Ca^{2+}}}{1\ \text{L agua}} = 1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de los iones una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ca^{2+}] = \frac{100\ \text{mL}\ \ Ca^{2+}\ 1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{M}\cdot\dfrac{1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mL mg}\ Ca^{2+}\ 1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{M}}}{(10+100)\ \text{mL disolución}} = 1{,}79\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{10{,}0\ \text{mL}\ C_2O_4^{2-}\ 0{,}100\ \text{M}\cdot\dfrac{0{,}100\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL}\ C_2O_4^{2-}\ 0{,}100\ \text{M}}}{(10{,}0+100)\ \text{mL disolución}} = 9{,}09\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}79\cdot10^{-3})\cdot(9{,}09\cdot10^{-3}) = 1{,}62\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor K_s, por tanto, sí se forma precipitado de CaC_2O_4.

Llamando x a la concentración, en mol L^{-1}, de CaC_2O_4 que precipita y sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad:

$$(1{,}79\cdot10^{-3} - x)\cdot(9{,}09\cdot10^{-3} - x) = 1{,}30\cdot10^{-9} \quad\rightarrow\quad x = 1{,}78\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

La masa de CaC_2O_4 que precipita es:

$$110\ \text{mL}\ CaC_2O_4\ 1{,}78\cdot10^{-3}\ \text{M}\cdot\frac{1{,}78\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ CaC_2O_4}{1\ \text{mL}\ CaC_2O_4\ 1{,}78\cdot10^{-3}}\cdot\frac{128{,}1\ \text{mg}\ CaC_2O_4}{1\ \text{mmol}\ CaC_2O_4} = 25{,}1\ \text{mg}\ CaC_2O_4$$

Las concentraciones de los iones que permanecen en la disolución son:

$$[C_2O_4^{2-}] = (9{,}09\cdot10^{-3} - 1{,}78\cdot10^{-3}) = 7{,}31\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{1{,}30\cdot10^{-9}}{(9{,}09\cdot10^{-3} - 1{,}78\cdot10^{-3})} = 1{,}78\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

$$[Na^{+}] = \frac{9{,}09\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ Na^{+}}{1\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}} = 0{,}0182\ \text{M}$$

En el caso del Na^+, se considera solo el que aporta el $Na_2C_2O_4$, ya que la cantidad de Na^+ que aporta el agua mineral es despreciable.

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en O.Q.N. Alicante 2013).

9.24. En Galicia, las minas de San Finx (Lousame) tienen una vieja historia, posiblemente de las mejor documentadas, pues tuvo tres periodos de actividad importantes, en la Edad del Bronce, durante la Edad Media y desde finales del siglo XIX hasta los años 70 del siglo XX. Recientemente, en la segunda década del siglo XXI, comienza una nueva reactivación de esta mina, especialmente por el interés de los minerales con elementos como el wolframio, tántalo o niobio. Pero la actividad fundamental hasta el siglo XX radicaba en la extracción de casiterita para obtener estaño, con el que los pueblos precatreños de Galicia comercializaban para elaborar el bronce, una aleación de estaño y cobre. Y parece ser que Galicia fue un punto estratégico en esa época de intercambio cultural gracias al comercio con este mineral, incluso con los fenicios.
El bronce es una aleación con un promedio del 11 % en masa de estaño y se obtiene de la reducción con carbono de los minerales malaquita, $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$, y casiterita, SnO_2. La malaquita reacciona (rendimiento de la reacción del 80,0 %) con carbono para generar cobre sólido, dióxido de carbono y agua, mientras que, la casiterita reacciona (rendimiento de la reacción del 95,0 %) formando estaño sólido y dióxido de carbono.
a) Escriba las reacciones ajustadas que ocurren para tener cobre y estaño.
b) Calcule el bronce obtenido a partir de 300 g de malaquita (riqueza en $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$ = 57,0 %) y 25,0 g de casiterita (SnO_2 = 78,6 %).
c) La azurita (riqueza en $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$ = 69,2 %) también llamada malaquita azul, es un mineral conocido desde la antigüedad, utilizado en joyería y también en como pigmento azul que rea muy empleado por los pintores, una vez pulverizado. Suponga que se utiliza azurita para obtener la cantidad de bronce anterior, ¿cuánta se necesitará?
d) Como se ha visto, el hidróxido de cobre se encuentra en la azurita y en la malaquita, y en nutrición parenteral se administra a algunos enfermos por vía intravenosa para suministrar oligoelementos, en este caso el ion Cu^{2+}. Se sabe que el pH de la sangre es 7,4 y conociendo el riesgo que supone de que el Cu^{2+} precipite en la sangre en forma de $Cu(OH)_2$. Calcule la concentración límite (máxima) que puede estar el ion Cu^{2+} libre en la sangre.
(Dato. K_s $Cu(OH)_2$ = $2{,}2\cdot10^{-20}$).

(Galicia 2017)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de obtención de ambos metal son:

$$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2(s) + C(s) \rightarrow 2\ Cu(s) + 2\ CO_2(g) + H_2O(g)$$

$$SnO_2(s) + C(s) \rightarrow Sn(s) + CO_2(g)$$

Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante:

$$300\ \text{g malaquita} \cdot \frac{57{,}0\ \text{g}\ CuCO_3\cdot Cu(OH)_2}{100\ \text{g malaquita}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CuCO_3\cdot Cu(OH)_2}{221{,}2\ \text{g}\ CuCO_3\cdot Cu(OH)_2} = 0{,}773\ \text{mol}\ CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$$

$$0{,}882\ \text{mol}\ CuCO_3\cdot Cu(OH)_2 \cdot \frac{2\ \text{mol Cu}}{1\ \text{mol}\ CuCO_3\cdot Cu(OH)_2} \cdot \frac{63{,}5\ \text{g Cu}}{1\ \text{mol Cu}} = 98{,}2\ \text{g Cu}$$

$$25{,}0\ \text{g casiterita} \cdot \frac{78{,}6\ \text{g}\ SnO_2}{100\ \text{g casiterita}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ SnO_2}{150{,}7\ \text{g}\ SnO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Sn}}{1\ \text{mol}\ SnO_2} \cdot \frac{118{,}7\ \text{g Sn}}{1\ \text{mol Sn}} = 15{,}5\ \text{g Sn}$$

La relación másica que se obtiene es:

$$\frac{98{,}2\ \text{g Cu}}{15{,}5\ \text{g Sn}} = 6{,}34$$

Como este valor es menor que 11 (se quiere preparar un bronce que contenga 89,0 % de Cu y 11,0 % de Sn) quiere decir que el limitante es el Cu, es decir, la malaquita.

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso de obtención del cobre es del 80,0 % la cantidad real de este que reacciona con el estaño es:

$$98{,}2\ \text{g Cu} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g Cu (real)}}{100\ \text{g Cu (teórico)}} = 78{,}5\ \text{g Cu}$$

Para preparar un bronce con un contenido de Sn del 11 % la cantidad de este que reacciona con el Cu es:

$$78{,}5\ \text{g Cu} \cdot \frac{11{,}0\ \text{g Sn}}{89{,}0\ \text{g Cu}} = 9{,}71\ \text{g Sn}$$

La cantidad de bronce que se obtiene es:

$$78{,}5\ \text{g Cu} + 9{,}71\ \text{g Sn} = 88{,}2\ \text{g bronce}$$

c) Relacionando el Cu necesario para preparar el bronce del apartado anterior con una azurita con una riqueza del 69,2 %:

$$78{,}5\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2}{2\ \text{mol Cu}} = 0{,}618\ \text{mol CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2$$

$$0{,}618\ \text{mol CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2 \cdot \frac{221{,}2\ \text{g CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2}{1\ \text{mol CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{100\ \text{g azurita}}{69{,}2\ \text{g CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2} = 198\ \text{g azurita}$$

d) La ecuación química correspondiente a la disolución del $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}$ es:

$$\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} \leftrightarrows \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 2\ \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}]\,[\text{OH}^-]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 7{,}4 = 6{,}6$$

El valor de $[\text{OH}^-]$ en la sangre es:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-6{,}6}\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que $[\text{Cu}^{2+}]$ máxima en la sangre para ese valor del pH es:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{2{,}2\cdot10^{-20}}{(10^{-6{,}6})^2} = 3{,}5\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

(Los apartados a) y b) son similares al problema propuesto en Asturias 2015 y el apartado d) fue propuesto en Galicia 2007).

9.25. El bromuro de plata, material fotosensible muy utilizado en fotografía, es una sal poco soluble cuya $K_s = 5{,}2\cdot10^{-13}$. Calcule:
a) Escriba el equilibrio de solubilidad.
b) Calcule la solubilidad molar del bromuro de plata en agua pura.
c) ¿Cuál será la nueva solubilidad si a 0,50 L de disolución saturada de AgBr se le añaden 0,20 mL de una disolución 0,0010 M de bromuro de potasio.

(Jaén 2018)

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del AgBr(s) es:

$$\text{AgBr(s)} \leftrightarrows \text{Ag}^+\text{(aq)} + \text{Br}^-\text{(aq)}$$

b) La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-]$$

Llamando s a la solubilidad molar del PbI_2 y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Br^-] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$5{,}2\cdot10^{-13} = s^2 \qquad \rightarrow \qquad s = 7{,}2\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

c) Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de $[Br^-]$ correspondiente a la sustancia añadida a los 0,50 L de disolución saturada de AgBr es:

$$\frac{0{,}20\ \text{mL KBr } 0{,}0010\ \text{M}}{(500+0{,}20)\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{0{,}0010\ \text{mmol KBr}}{1\ \text{mL KBr } 0{,}0010\ \text{M}}\cdot\frac{1\ \text{mmol Br}^-}{0{,}0010\ \text{mmol KBr}} = 4{,}0\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

El valor de $[Br^-]$ total en el equilibrio es:

$$[Br^-] = (s' + 4{,}0\cdot10^{-7})\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que cuando que el valor de s', la nueva solubilidad es:

$$5{,}2\cdot10^{-13} = s'\cdot(s' + 4{,}0\cdot10^{-7}) \qquad \rightarrow \qquad s' = 5{,}7\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

9.26. Cuando en una disolución existen iones con propiedades químicas similares es problemático determinar la concentración de estos iones en la disolución. Uno de los procedimientos clásicos utilizados en química para resolver este problema es la precipitación fraccionada, que consiste en precipitar cuantitativamente y de forma selectiva una de las especies químicas presentes sin que interfieran las demás. Desde un punto de vista químico, se considera que la precipitación es cuantitativa y selectiva cuando la concentración residual en la disolución de la especie que ha precipitado se ha reducido a la milésima parte, o menos, de la concentración inicial.
Considere una disolución acuosa de NaI, NaBr y NaCl 0,020 M en cada una de las especies.
a) Indique, razonando la respuesta, en qué orden se producirá la precipitación de los correspondientes halogenuros de plata al añadir lentamente nitrato de plata sólido a la disolución.
b) Calcule la concentración del catión Ag^+ en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los halogenuros.
c) Calcule la concentración de I^- cuando comienza a precipitar el Br^- y la de este cuando comienza a precipitar el Cl^-.
d) ¿Será posible separar cuantitativamente y de forma selectiva mediante precipitación fraccionada los correspondientes halogenuros de plata que se forman por adición de $AgNO_3$ a la disolución acuosa?
(Datos. K_s: AgCl = $5{,}0\cdot10^{-10}$; AgBr = $1{,}3\cdot10^{-13}$; AgI = $7{,}9\cdot10^{-17}$).

(Asturias 2018)

a) Precipitará en primer lugar la sal que necesite menor concentración de Ag^+ para alcanzar el correspondiente valor de la constante del producto de solubilidad.

Puesto que la estequiometría de las tres sales y las concentraciones de los halogenuros (Cl^-, Br^- y I^-) son las mismas, precipitará antes el que tenga el valor más bajo de la constante del producto de solubilidad, por lo tanto, el orden de precipitación será:

1º) AgI 2º) AgBr 3º) AgCl

b) Para separarlos cuantitativamente, hay que determinar la concentración de Ag^+ que existe en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los halogenuros.

▪ <u>Precipitación de AgI</u>

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgI(s) es:

$$AgI(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[I^-]$$

El valor de $[Ag^+]$ cuando $[I^-] = 0{,}020$ M es:

$$[Ag^+] = \frac{7{,}9\cdot10^{-17}}{0{,}020\ \text{M}} = 4{,}0\cdot10^{-15}\ \text{M}$$

▪ Precipitación de AgBr

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgBr(s) es:

$$AgI(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-]$$

El valor de $[Ag^+]$ cuando $[Br^-] = 0{,}020$ M es:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}3\cdot10^{-13}}{0{,}020\ \text{M}} = 6{,}5\cdot10^{-12}\ \text{M}$$

▪ Precipitación de AgCl

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

El valor de $[Ag^+]$ cuando $[Cl^-] = 0{,}020$ M es:

$$[Ag^+] = \frac{5{,}0\cdot10^{-10}}{0{,}020\ \text{M}} = 2{,}5\cdot10^{-8}\ \text{M}$$

c) Para determinar el valor de $[I^-]$ cuando comienza a precipitar el AgBr (segunda de las sales en precipitar) hay que tener en cuenta que, en ese momento, en la disolución, $[Ag^+] = 6{,}5\cdot10^{-12}$ M, luego considerando el equilibrio de solubilidad del AgI:

$$[I^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{7{,}9\cdot10^{-17}}{6{,}5\cdot10^{-12}\ \text{M}} = 1{,}2\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

▪ Para determinar el valor de $[Br^-]$ cuando comienza a precipitar el AgCl (última de las sales en precipitar) hay que tener en cuenta que, en ese momento, en la disolución, $[Ag^+] = 2{,}5\cdot10^{-8}$ M, luego considerando el equilibrio de solubilidad del AgBr:

$$[Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1{,}3\cdot10^{-13}}{2{,}5\cdot10^{-8}\ \text{M}} = 5{,}2\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

d) Como la concentración residual del I^- al comenzar a precipitar el AgBr es $1{,}2\cdot10^{-5}$ M que, comparado con la concentración inicial:

$$\frac{[I^-]_{residual}}{[I^-]_{inicial}} = \frac{1{,}2\cdot10^{-5}\ \text{M}}{0{,}020\ \text{M}} = 6{,}0\cdot10^{-4} < 10^{-3}$$

Por tanto, el AgI se puede separar cuantitativamente del AgBr.

▪ Como la concentración residual del Br^- al comenzar a precipitar el AgCl es $5{,}2\cdot10^{-6}$ M que, comparado con la concentración inicial:

$$\frac{[Br^-]_{residual}}{[Br^-]_{inicial}} = \frac{5{,}2\cdot10^{-6}\ M}{0{,}020\ M} = 2{,}6\cdot10^{-4} < 10^{-3}$$

Por tanto, el AgBr se puede separar cuantitativamente del AgI.

9.27. La Asamblea General de las Naciones Unidas ha proclamado 2019 como "Año Internacional de la Tabla Periódica" al cumplirse el 150 aniversario de su publicación por Mendeleev. Uno de los éxitos de esta clasificación fue ser capaz de predecir la existencia de elementos aún no descubiertos, como el galio, llamado eka-aluminio (un lugar por debajo del aluminio) por Mendeleev y que fue descubierto por Lecoq en 1875 por el desarrollo de la espectroscopía. Una de las líneas del espectro de emisión del galio se encuentra en la zona del ultravioleta y tiene una longitud de onda, λ = 370 nm.
a) Calcule la energía de dicha radiación.
Su temperatura de fusión es 28,56 °C, por lo que funde con el calor de la mano, y al igual que le ocurre al agua cuando se transforma en hielo, al solidificarse expande aproximadamente un 3 %, pudiendo también flotar en su líquido. Tiene dos isótopos estables: el ^{69}Ga y el ^{71}Ga, de masas 68,93 u y 70,92 u, respectivamente, siendo su masa atómica relativa 69,72 u.
b) ¿En qué proporción se encuentran los isótopos?
El 98 % del galio se utiliza como arseniuro de galio por sus ventajas como semiconductor, incluso frente al silicio. Pero tiene otros usos, incluso en medicina, donde el citrato de ^{67}Ga se usa en la obtención de imágenes para la localización de tumores en personas. Para obtener la pureza química de este último compuesto por espectrofotometría ultravioleta y visible debe prepararse una disolución reguladora mezclando 75,0 mL de ácido acético 2,00 M y 50,0 mL de acetato de sodio 3,00 M.
c) ¿Cuál será el pH de esta disolución? ($K_a = 1{,}80\cdot10^{-5}$).
d) Otro compuesto de galio es el hidróxido de galio(III) que tiene un valor de la constante del producto de solubilidad igual a $7{,}28\cdot10^{-36}$ a 25 °C. Calcule el valor de la solubilidad del hidróxido de galio(III) en agua a 25 °C.
El hidróxido de galio(III) se prepara adicionando a 800 cm^3 de una disolución de nitrato de galio(III) en etanol de concentración 60 g L^{-1} bajo agitación magnética y a temperatura ambiente, una disolución de NH_3(aq) al 25,0 % en masa y densidad 0,905 g cm^{-3}, diluido 1:1 en etanol. La adición de la disolución se hace con una velocidad de 1,5 cm^3 min^{-1} hasta precipitación total del hidróxido de galio(III).
e) ¿Cuánto tiempo debe mantenerse la adición de NH_3(aq) para conseguir la precipitación completa, suponiendo que la reacción es instantánea?

(Asturias 2019)

a) La energía correspondiente a una radiación se calcula mediante la ecuación de Planck (1900):

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

El valor de esa energía es:

$$E = \frac{(6{,}626\cdot10^{-34}\ J\ s)\cdot(2{,}998\cdot10^{8}\ m\ s^{-1})}{370\ nm}\cdot\frac{10^9\ nm}{1\ m} = 5{,}37\cdot10^{-19}\ J$$

b) Considerando que las abundancias del ^{69}Ga y ^{71}Ga son, respectivamente, x y $(100 - x)$; se puede calcular la masa atómica media del Ga:

$$\frac{(100-x)\ \text{átomo}\ ^{69}Ga\cdot\frac{68{,}93\ u}{\text{átomo}\ ^{69}Ga} + x\ \text{átomo}\ ^{71}Ga\cdot\frac{70{,}92\ u}{\text{átomo}\ ^{71}Ga}}{100\ \text{átomos Ga}} = 69{,}72\ \frac{u}{\text{átomo}}$$

Se obtiene, x = 60,30 % ^{69}Ga y $(100 - x)$ = 39,70 % ^{71}Ga

Considerando que al mezclar ambas disoluciones no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[CH_3COOH] = \frac{75{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 2{,}00\ \text{M} \cdot \dfrac{2{,}00\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 2{,}00\ \text{M}}}{(75{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL}} = 1{,}20\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{50{,}0\ \text{mL}\ CH_3COONa\ 3{,}00\ \text{M} \cdot \dfrac{3{,}00\ \text{mmol}\ CH_3COONa}{1\ \text{mL}\ CH_3COONa\ 3{,}00\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mmol}\ CH_3COONa}}{(75{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL}} = 1{,}20\ \text{M}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+]\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor del pK_a del ácido acético es:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log\,(1{,}80 \cdot 10^{-5}) = 4{,}74$$

Sustituyendo en la expresión de Henderson-Hasselbach se obtiene el valor del pH de esta disolución:

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\left(\frac{1{,}20\ \text{M}}{1{,}20\ \text{M}}\right) = 4{,}74$$

d) El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ga(OH)_3(s)$ es:

$$Ga(OH)_3(s) \leftrightarrows Ga^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ga^{3+}]\,[OH^-]^3$$

Llamando s a la solubilidad molar del $Ga(OH)_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ga^{3+}] = s \qquad [OH^-] = 3\,s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (3\,s)^2 = 27\,s^4$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$7{,}28 \cdot 10^{-36} = 27\,s^4 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}21 \cdot 10^{-10}\ \text{M}$$

e) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Ga(NO_3)_3$ y $NH_3(aq)$ es:

$$Ga(NO_3)_3(aq) + 3\ NH_3(aq) \rightarrow 3\ NH_4NO_3(aq) + Ga(OH)_3(s)$$

La concentración molar de la disolución de $NH_3(aq)$ en etanol es:

$$\frac{25{,}0\ \text{g}\ NH_3}{100\ \text{g}\ NH_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{17{,}0\ \text{g}\ NH_3} \cdot \frac{0{,}905\ \text{g}\ NH_3\ 25{,}0\ \%}{1\ \text{cm}^3\ NH_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ NH_3\ 25{,}0\ \%}{1\ \text{L}\ NH_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L}\ NH_3\ (\text{inicial})}{2\ \text{L}\ NH_3\ (\text{final})} = 6{,}65\ \text{M}$$

La concentración molar de la disolución de $Ga(NO_3)_3$ es:

$$\frac{60{,}0\ \text{g}\ Ga(NO_3)_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Ga(NO_3)_3}{255{,}7\ \text{g}\ Ga(NO_3)_3} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} = 0{,}235\ \text{M}$$

La cantidad de Ga^{3+} a precipitar es:

$$800\ \text{mL Ga(NO}_3)_3\ 0{,}235\ \text{M} \cdot \frac{0{,}235\ \text{mol Ga(NO}_3)_3}{1\ \text{L Ga(NO}_3)_3\ 0{,}235\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{L Ga(NO}_3)_3\ 0{,}235\ \text{M}}{10^3\ \text{mL Ga(NO}_3)_3\ 0{,}235\ \text{M}} = 0{,}188\ \text{mol Ga(NO}_3)_3$$

Relacionando $Ga(NO_3)_3$ con $NH_3(aq)$ en etanol:

$$0{,}188\ \text{mol Ga(NO}_3)_3 \cdot \frac{3\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{mol Ga(NO}_3)_3} \cdot \frac{1\ \text{L NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}}{6{,}65\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}}{1\ \text{L NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}} = 84{,}8\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}$$

Relacionando la cantidad $NH_3(aq)$ con la velocidad de adición de la disolución se obtiene el tiempo:

$$84{,}8\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{min}}{1{,}50\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}} = 56{,}5\ \text{min}$$

9.28. El arsénico se usa para captar señales electromagnéticas, por otro lado, es un veneno muy letal. Calcule si se formará precipitado al mezclar 5,0 mL de nitrato de plata 0,0010 M con 25,0 mL de arseniato de sodio 0,0030 M y 470,0 mL de agua destilada.
(Dato. K_s (Ag_3AsO_4) = $1{,}03 \cdot 10^{-22}$).

(Galicia 2019)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre $AgNO_3$ y Na_3AsO_4 es:

$$3\ AgNO_3(aq) + Na_3AsO_4(aq) \rightarrow Ag_3AsO_4(s) + 3\ NaNO_3(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_3AsO_4(s)$ es:

$$Ag_3AsO_4(s) \leftrightarrows 3\ Ag^+(aq) + AsO_4^{3-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^3\ [AsO_4^{3-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ag^+]^3\ [AsO_4^{3-}] > K_s$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones $[Ag^+]$ y $[AsO_4^{3-}]$ una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ag^+] = \frac{5{,}0\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}0010\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}0010\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}0010\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol Ag}^+}{1\ \text{mmol AgNO}_3}}{(5{,}0 + 25{,}0 + 470{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{25{,}0\ \text{mL Na}_3\text{AsO}_4\ 0{,}0030\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}0030\ \text{mmol Na}_3\text{AsO}_4}{1\ \text{mL Na}_3\text{AsO}_4\ 0{,}0030\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol AsO}_4^{3-}}{1\ \text{mmol Na}_3\text{AsO}_4}}{(5{,}0 + 25{,}0 + 470{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}0 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-4}) = 1{,}5 \cdot 10^{-19}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí que se forma precipitado de Ag_3AsO_4.

10. ELECTROQUÍMICA

10.1. Se construye una pila introduciendo un alambre de plata en una disolución de nitrato de plata y un alambre de platino en una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+}.
a) ¿Cuál será la reacción cuando el proceso sea espontáneo?
b) ¿Qué semipila constituirá el ánodo y cuál el cátodo? ¿Cuál será el signo de cada electrodo? ¿Dónde ocurrirá la oxidación? ¿Y dónde la reducción?
c) ¿Qué sentido llevará el flujo de electrones? ¿Y el de aniones?
d) ¿Cuál será el potencial de pila cuando todos los iones metálicos disueltos tengan concentración 1 M? (Datos. $E°$ ($Ag^+|Ag$) = +0,80 V; $E°$ ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) = +0,77 V).

(Asturias 1994)

a-b) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a p y T constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

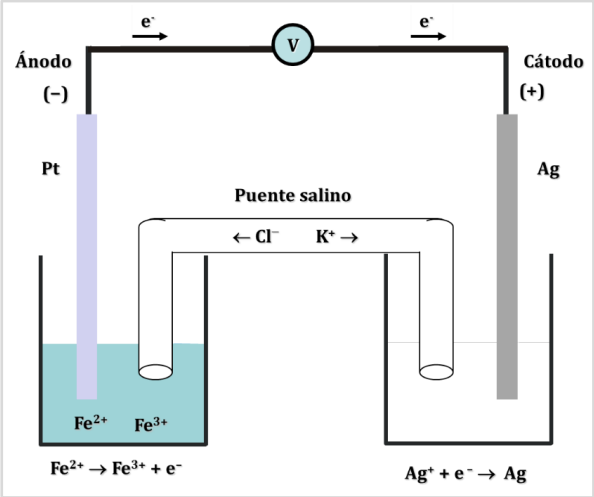
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo ($Ag^+|Ag$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La figura muestra el esquema de la pila.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$

ánodo (oxidación): $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$

global: $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$



Ag^+ es el oxidante, la especie que se reduce y Fe^{2+} es el reductor, la especie que se oxida.

c) Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el ánodo ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) hacia el cátodo ($Ag^+|Ag$).

La disolución que forma el puente salino está formada por un electrólito fuerte, como KCl, que se encuentra totalmente disociado en iones. Los aniones Cl^- se dirigen hacía el ánodo, mientras que los cationes K^+ van hacia el cátodo.

La notación de la pila es: $Pt|Fe^{3+}|Fe^{2+}||Ag^+|Ag$.

d) El potencial (fem) de la pila en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$$

En este caso:

$$E^o_{pila} = E^o_{Ag^+|Ag} - E^o_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = (0{,}80\ V) - (0{,}77\ V) = +0{,}03\ V$$

10.2. Sabiendo que el potencial de reducción estándar, $E°$, del par $Ni^{2+}|Ni$ es –0,250 V y que el del par $Zn^{2+}|Zn$ es –0,763 V, indique, justificando la respuesta:
a) Cuál sería la reacción espontánea en una pila formada por ambos electrodos.
b) El sentido en el que circulan los electrones.
c) Cuál es el polo positivo.
d) La especie que se oxida y la que se reduce.

(Canarias 1995)

a) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

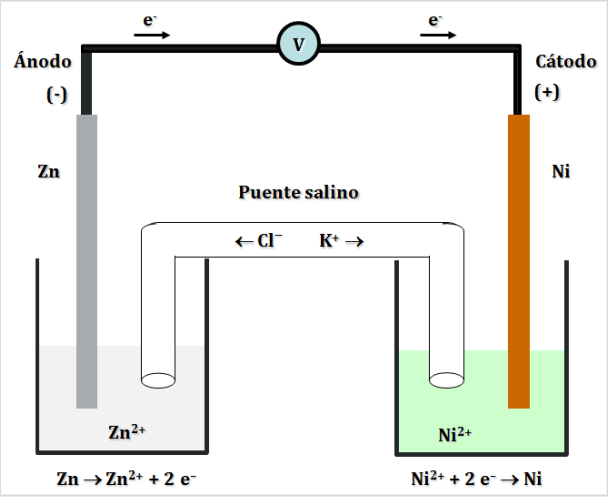
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo ($Ni^{2+}|Ni$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo ($Zn^{2+}|Zn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La figura muestra el esquema de la pila.

b-c) Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Ni(s)$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$

global: $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$



Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Zn^{2+}|Zn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ni^{2+}|Ni$).

El potencial normal de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$$

En este caso:

$$E^o_{pila} = E^o_{Ni^{2+}|Ni} - E^o_{Zn^{2+}|Zn} = (-0{,}250\ V) - (-0{,}763\ V) = +0{,}513\ V$$

d) El oxidante (especie que se reduce) es Ni^{2+}; y el reductor (especie que se oxida) es Zn.

10.3. Dada la reacción:

$$KMnO_4 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Br_2$$

A partir de 250 mL de una disolución de KBr 0,100 M, de 0,850 g de $KMnO_4$ y exceso de H_2SO_4, ¿qué masa de Br_2 se obtendría si el rendimiento de la reacción es del 38,0 %?

(Canarias 1995) (Galicia 2000)

La ecuación iónica es:

$$K^+\ MnO_4^- + K^+\ Br^- + 2\ H^+\ SO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}\ SO_4^{2-} + 2\ K^+\ SO_4^{2-} + Br_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ Br^- \rightarrow 5\ Br_2 + 8\ H_2O + 2\ Mn^{2+}$$

Añadiendo los iones que faltan ($12\ K^+$ y $8\ SO_4^{2-}$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ KMnO_4 + 10\ KBr + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ Br_2 + 8\ H_2O + 6\ K_2SO_4$$

Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. La cantidad de cada una es:

$$\left.\begin{array}{r} 250\ \text{mL KBr 0,100 M} \cdot \dfrac{0{,}100\ \text{mmol KBr}}{1\ \text{mL KBr 0,100 M}} = 25{,}0\ \text{mmol KBr} \\ 0{,}850\ \text{g KMnO}_4 \cdot \dfrac{10^3\ \text{mg KMnO}_4}{1\ \text{g KMnO}_4} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol KMnO}_4}{158{,}1\ \text{mg KMnO}_4} = 5{,}38\ \text{mmol KMnO}_4 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{25{,}0\ \text{mmol KBr}}{5{,}38\ \text{mmol KMnO}_4} = 4{,}6$$

Como la relación molar es menor que 5 quiere decir que queda $KMnO_4$ sin reaccionar, por lo tanto, el KBr es el reactivo limitante que determina la cantidad de Br_2 que se forma.

Relacionando KBr y Br_2 y teniendo en cuenta un rendimiento del 38,0 %:

$$25{,}0\ \text{mmol KBr} \cdot \frac{5\ \text{mmol Br}_2}{10\ \text{mmol KBr}} \cdot \frac{159{,}8\ \text{mg Br}_2}{1\ \text{mmol Br}_2} \cdot \frac{1\ \text{g Br}_2}{10^3\ \text{mg Br}_2} \cdot \frac{38\ \text{g Br}_2\ \text{(real)}}{100\ \text{g Br}_2\ \text{(teórico)}} = 0{,}759\ \text{g Br}_2$$

(En Galicia 2000 solo se realiza el ajuste de la ecuación).

10.4. Se somete a electrólisis $ZnCl_2$ fundido haciendo pasar una corriente de 3,00 A durante cierto tiempo, hasta que se depositan 24,5 g de Zn metálico.
a) Indique las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.
b) Calcule el tiempo necesario para realizar el proceso.
c) Determine el volumen de gas liberado durante la electrólisis, medido en condiciones normales.

(Canarias 1995)

a) El cloruro de zinc en fundido se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$ZnCl_2(l) \rightarrow Zn^{2+}(l) + 2\ Cl^-(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $Zn^{2+}(l) + 2\ e^- \rightarrow Zn(l)$

ánodo (oxidación): $2\ Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

b) Relacionando moles de Zn y de electrones:

$$25{,}4\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{2\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{96.485\ \text{C}}{1\ \text{mol e}^-} = 7{,}50 \cdot 10^4\ \text{C}$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 3,00 A:

$$t = \frac{7{,}50 \cdot 10^4\ \text{C}}{3{,}00\ \text{A}} \cdot \frac{1\ \text{h}}{3.600\ \text{s}} = 6{,}94\ \text{h}$$

c) Relacionando moles de Zn y de Cl_2:

$$25{,}4\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}_2}{1\ \text{mol Zn}} = 0{,}388\ \text{mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas que se desprende es:

$$V = \frac{(0{,}388\ \text{mol Cl}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 8{,}69\ \text{L Cl}_2$$

10.5. Se hacen reaccionar 20,0 cm^3 de ácido sulfúrico de densidad 1,836 g cm^{-3} y 98,0 % de riqueza con 26,5 g de cobre que tiene un 5,0 % de impurezas no reactivas.
a) Formule y ajuste por el método del ion-electrón la reacción habida, sabiendo que además de la sal de cobre se forma también dióxido de azufre.
b) Qué cantidad de sulfato de cobre(II) se obtendrá en disolución.
c) ¿Podría ser considerado como limitante alguno de los reactivos iniciales?

(Castilla y León 1997)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$Cu(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

La ecuación iónica es:

$$Cu + 2\,H^+\,SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2+}\,SO_4^{2-} + SO_2 + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O$$

$$\text{oxidación: } Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

La ecuación global es:

$$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + Cu \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O + Cu^{2+}$$

Añadiendo los iones que faltan (SO_4^{2-}) se obtiene la ecuación molecular final:

$$Cu(s) + 2\,H_2SO_4(aq) \rightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

c) Para calcular la masa de $CuSO_4$ formado es preciso determinar previamente cuál es el reactivo limitante. El número de moles de cada especie es:

$$26{,}5\text{ g Cu } 95{,}0\text{ \%} \cdot \frac{95{,}0\text{ g Cu}}{100\text{ g Cu } 95{,}0\text{ \%}} \cdot \frac{1\text{ mol Cu}}{63{,}5\text{ g Cu}} = 0{,}396\text{ mol Cu}$$

$$20{,}0\text{ cm}^3\text{ } H_2SO_4\text{ } 98{,}0\text{ \%} \cdot \frac{1{,}836\text{ g } H_2SO_4\text{ } 98{,}0\text{ \%}}{1\text{ cm}^3\text{ } H_2SO_4\text{ } 98{,}0\text{ \%}} \cdot \frac{98{,}0\text{ g } H_2SO_4}{100\text{ g } H_2SO_4\text{ } 98{,}0\%} \cdot \frac{1\text{ mol } H_2SO_4}{98{,}1\text{ g } H_2SO_4} = 0{,}367\text{ mol } H_2SO_4$$

La relación molar es:

$$\frac{0{,}367\text{ mol } H_2SO_4}{0{,}396\text{ mol Cu}} = 0{,}9$$

Como la relación molar es menor que 2 quiere decir que sobra Cu que queda sin reaccionar y que el H_2SO_4 es el reactivo limitante que determina la cantidad de $CuSO_4$ que se produce.

b) Relacionando H_2SO_4 con $CuSO_4$:

$$0{,}367\text{ mol } H_2SO_4 \cdot \frac{1\text{ mol } CuSO_4}{2\text{ mol } H_2SO_4} \cdot \frac{159{,}6\text{ g } CuSO_4}{1\text{ mol } CuSO_4} = 29{,}3\text{ g } CuSO_4$$

10.6. El ácido nítrico concentrado reacciona con el cobre para formar nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua.
a) Escriba la reacción ajustada.
b) ¿Cuántos mL de HNO_3 del 95 % de pureza y densidad 1,5 g cm^{-3} se necesitan para hacer reaccionar totalmente 3,4 g de cobre?
c) ¿Qué volumen de NO_2 se formará medido a 29 °C y 748 mmHg de presión?

(Extremadura 1999)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$HNO_3(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + NO_2(g) + H_2O(l)$$

La ecuación iónica es:

$$H^+\ NO_3^- + Cu \rightarrow Cu^{2+}\ 2\ NO_3^- + NO_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O)$

oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$

La ecuación global es:

$$2\ NO_3^- + 4\ H^+ + Cu \rightarrow 2\ NO_2 + 2\ H_2O + Cu^{2+}$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$4\ HNO_3(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

b) Relacionando Cu y HNO_3:

$$3{,}4\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{4\ mol\ HNO_3}{1\ mol\ Cu} \cdot \frac{63{,}0\ g\ HNO_3}{1\ mol\ HNO_3} = 13\ g\ HNO_3$$

Como se dispone de HNO_3 de riqueza 95 %:

$$13\ g\ HNO_3 \cdot \frac{100\ g\ HNO_3\ 95\ \%}{95\ g\ HNO_3} \cdot \frac{1\ cm^3\ HNO_3\ 95\ \%}{1{,}5\ g\ HNO_3\ 95\ \%} = 9{,}1\ cm^3\ HNO_3\ 95\ \%$$

c) Relacionando moles de Cu y de NO_2:

$$3{,}4\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{2\ mol\ NO_2}{1\ mol\ Cu} = 0{,}11\ mol\ NO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}11\ mol\ NO_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (29 + 273{,}15)\ K}{748\ mmHg} \cdot \frac{760\ mmHg}{1\ atm} = 2{,}8\ L\ NO_2$$

10.7. ¿Qué ocurrirá si a una disolución acuosa de tetraoxidosulfato de cobre(II) se le añaden unas limaduras de zinc metálico?
(Datos. Potenciales normales de electrodo: $Cu^{2+}|Cu = +0{,}34$ V; $Cu^+|Cu = +0{,}52$ V; $Zn^{2+}|Zn = -0{,}76$ V).

(Galicia 1999)

Como el Zn^{2+} posee un potencial de reducción menor que el Cu^{2+}, el Zn se comporta como reductor del Cu^{2+} de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$	$E° = +0{,}34$ V
oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$E° = -\ (-0{,}76$ V)
global: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$	$E° = +1{,}10$ V

La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (+1{,}10\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -212\ kJ\ mol^{-1}$$

10.8. ¿Cuántas horas son necesarias para producir 30,0 g de oro metálico, haciendo pasar una corriente eléctrica continua de 4,00 A a través de una disolución de un compuesto iónico de oro(III)?

(Galicia 2000)

La semirreacción correspondiente a la reducción del oro en el cátodo es:

$$Au^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow Au(s)$$

Relacionando moles de Au y de electrones:

$$30{,}0\ g\ Au \cdot \frac{1\ mol\ Au}{197{,}0\ g\ Au} \cdot \frac{3\ mol\ e^-}{1\ mol\ Au} \cdot \frac{96.485\ C}{1\ mol\ e^-} = 4{,}41 \cdot 10^4\ C$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 4,00 A es:

$$t = \frac{4{,}41 \cdot 10^4\ C}{4{,}00\ A} \cdot \frac{1\ h}{3.600\ s} = 3{,}06\ h$$

10.9. Un mineral de hierro está constituido por óxido de hierro(III) e impurezas inertes. Para realizar su análisis se disuelven 446,0 mg del mineral en ácido clorhídrico. Posteriormente, para mayor garantía se reduce todo el hierro a ion hierro(II) que se valora en medio ácido con 38,60 mL de permanganato de potasio 0,0210 M.
a) Escriba y ajuste iónicamente la ecuación química correspondiente a la oxidación del hierro(II) con permanganato en medio ácido.
b) Calcule el porcentaje de hierro en la muestra de mineral, expresando el resultado como hierro y óxido de hierro(III).

(Castilla y León 2001)

a) La ecuación iónica a ajustar es:

$$K^+\ MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$\text{oxidación: } 5\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$$

La ecuación global es:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$$

b) La cantidad de MnO_4^- que reacciona es:

$$38{,}60\ mL\ MnO_4^-\ 0{,}0210\ M \cdot \frac{0{,}0210\ mmol\ MnO_4^-}{1\ mL\ MnO_4^-\ 0{,}0210\ M} = 0{,}8106\ mmol\ MnO_4^-$$

Relacionando MnO_4^- con Fe^{2+} y mineral se obtiene la riqueza de este:

$$\frac{0{,}8106\ mmol\ MnO_4^-}{446{,}0\ mg\ mineral} \cdot \frac{5\ mmol\ Fe^{2+}}{1\ mmol\ MnO_4^-} \cdot \frac{55{,}85\ mg\ Fe^{2+}}{1\ mmol\ Fe^{2+}} \cdot 100 = 50{,}75\ \%\ Fe^{2+}$$

10.10. El heptaoxidodicromato de dipotasio (dicromato de potasio) en disolución acuosa reacciona con cloruro de hidrógeno en disolución acuosa (ácido clorhídrico) para dar cloro molecular que se desprende y tricloruro de cromo en disolución acuosa.
Formule y ajuste completamente la ecuación química correspondiente por el método del ion-electrón.

(Galicia 2001)

La ecuación química a ajustar es:

$$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2$$

La ecuación iónica es:

$$2\ K^+\ Cr_2O_7^{2-} + H^+\ Cl^- \rightarrow Cr^{3+}\ Cl^- + Cl_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $3\ (2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Cl^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O + 3\ Cl_2$$

Añadiendo los iones que faltan ($8\ Cl^-$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\ HCl \rightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ Cl_2 + 7\ H_2O + 2\ KCl$$

10.11. Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el ion nitrato y el zinc metálico en medio ácido, para dar ion amonio e iones zinc? Razone la respuesta. En caso afirmativo, ajuste la reacción que tiene lugar entre ellos.
(Datos. Potenciales normales de reducción: ion nitrato/ion amonio = +0,89 V; ion zinc/zinc = –0,76 V).

(Canarias 2001)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Como el Zn ($E° = -0{,}76$ V) posee un potencial de reducción menor que el NO_3^- ($E° = +0{,}89$ V), el Zn se comporta como reductor del nitrato de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

reducción: $NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$ $\qquad E° = +0{,}89$ V

oxidación: $4\ (Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-)$ $\qquad E° = -\ (-0{,}76$ V)

global: $NO_3^- + 10\ H^+ + 4\ Zn \rightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O + 4\ Zn^{2+}$ $\qquad E° = +1{,}65$ V

Añadiendo los iones que faltan ($9\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$10\ HNO_3 + 4\ Zn \rightarrow 4\ Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$$

Dado que para esta reacción $E° > 0$, quiere decir la reacción es espontánea.

10.12. El yoduro de cobre(I) puede prepararse de un modo cuantitativo según la siguiente reacción:

$$CuSO_4 + KI + Na_2S_2O_3 \rightarrow CuI + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

Calcule cuántos gramos de CuI se pueden obetenr a partir de 250 g de sulfato de cobre(II) pentahidrato.

(Castilla y León 2002)

La ecuación iónica inicial es:

$$Cu^{2+}\ SO_4^{2-} + K^+\ I^- + 2\ Na^+\ S_2O_3^{2-} \rightarrow Cu^+\ I^- + 2\ K^+\ SO_4^{2-} + 2\ Na^+\ SO_4^{2-} + 2\ Na^+\ S_4O_6^{2-}$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+)$

oxidación: $2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$

La ecuación global es:

$$2\ Cu^{2+} + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ Cu^+ + S_4O_6^{2-}$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ SO_4^{2-}$, $2\ I^-$, $2\ K^+$ y $4\ Na^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ CuSO_4 + 2\ KI + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ CuI + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

Relacionando $CuSO_4$ con CuI:

$$250\ \text{g CuSO}_4\cdot5\text{H}_2\text{O}\cdot\frac{1\ \text{mol CuSO}_4\cdot5\text{H}_2\text{O}}{249{,}6\ \text{g CuSO}_4\cdot5\text{H}_2\text{O}}\cdot\frac{2\ \text{mol CuI}}{2\ \text{mol CuSO}_4\cdot5\text{H}_2\text{O}}\cdot\frac{190{,}5\ \text{g CuI}}{1\ \text{mol CuI}}=191\ \text{g CuI}$$

10.13. El permanganato de potasio se reduce en medio sulfúrico mediante bromuro de potasio para dar sulfato de manganeso(II) y bromo. Si 0,79 g de permanganato de potasio se reducen con 250 mL de una disolución de bromuro de potasio, determine la masa de bromuro de potasio y la molaridad de la disolución.

(Galicia 2003)

La ecuación química ajustada aparece en la primera parte del problema propuesto en Canarias 1995.

$$2\ \text{KMnO}_4 + 10\ \text{KBr} + 8\ \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\ \text{MnSO}_4 + 5\ \text{Br}_2 + 8\ \text{H}_2\text{O} + 6\ \text{K}_2\text{SO}_4$$

Relacionando KMnO_4 con KBr:

$$0{,}79\ \text{g KMnO}_4\cdot\frac{1\ \text{mol KMnO}_4}{158{,}1\ \text{g KMnO}_4}\cdot\frac{10\ \text{mol KBr}}{2\ \text{mol KMnO}_4}=0{,}025\ \text{mol KBr}$$

La masa de KBr contenida en la disolución es:

$$0{,}025\ \text{mol KBr}\cdot\frac{119{,}1\ \text{g KBr}}{1\ \text{mol KBr}}=3{,}0\ \text{g KBr}$$

La molaridad de la disolución de KBr, suponiendo que la adición de KMnO_4 no produce un aumento del volumen, es:

$$\frac{0{,}025\ \text{mol KBr}}{250\ \text{mL disolución KBr}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL disolución KBr}}{1\ \text{L disolución KBr}}=0{,}10\ \text{M}$$

10.14. Al reaccionar estaño con ácido nítrico, el estaño se transforma en dióxido de estaño y se desprende óxido de nitrógeno(II), siendo $\Delta H = -50$ kJ.
a) Escriba y ajuste la reacción.
b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1,00 kg de la misma se obtiene 0,382 kg de dióxido de estaño calcule el porcentaje de estaño en la aleación.
c) Calcule el calor que se desprende si reaccionan 20 g de estaño con 40 g de ácido nítrico.

(Asturias 2003)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$\text{HNO}_3 + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}$$

La ecuación iónica es:

$$\text{H}^+\ \text{NO}_3^- + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } 4\ (\text{NO}_3^- + 4\ \text{H}^+ + 3\ \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\ \text{H}_2\text{O})$$

$$\text{oxidación: } 3\ (\text{Sn} + 2\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\ \text{H}^+ + 4\ \text{e}^-)$$

La ecuación global es:

$$4\ \text{NO}_3^- + 4\ \text{H}^+ + 3\ \text{Sn} \rightarrow 3\ \text{SnO}_2 + 2\ \text{H}_2\text{O} + 4\ \text{NO}$$

La ecuación molecular final es:

$$4\ \text{HNO}_3 + 3\ \text{Sn} \rightarrow 3\ \text{SnO}_2 + 4\ \text{NO} + 2\ \text{H}_2\text{O}$$

b) Relacionando SnO_2 con Sn y aleación se obtiene la riqueza de esta:

$$\frac{382\ \text{g SnO}_2}{1{,}00\ \text{kg aleación}}\cdot\frac{1{,}00\ \text{kg aleación}}{10^3\ \text{g aleación}}\cdot\frac{1\ \text{mol SnO}_2}{150{,}7\ \text{g SnO}_2}\cdot\frac{1\ \text{mol Sn}}{1\ \text{mol SnO}_2}\cdot\frac{118{,}7\ \text{g Sn}}{1\ \text{mol Sn}}\cdot100=30{,}0\ \%\ \text{Sn}$$

c) Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. El número de moles de cada una es:

$$\left.\begin{array}{r} 20\text{ g Sn}\cdot\dfrac{1\text{ mol Sn}}{118{,}7\text{ g Sn}}=0{,}17\text{ mol Sn} \\ 40\text{ g HNO}_3\cdot\dfrac{1\text{ mol HNO}_3}{63{,}0\text{ g HNO}_3}=0{,}63\text{ mol HNO}_3 \end{array}\right\}\rightarrow\quad\frac{0{,}63\text{ mol HNO}_3}{0{,}17\text{ mol Sn}}=3{,}7$$

La relación molar es mayor que 4/3, lo que quiere decir que queda HNO_3 sin reaccionar, por tanto, Sn es el reactivo limitante que determina el calor desprendido en la reacción.

Relacionando Sn y la entalpía de la reacción se obtiene el calor desprendido:

$$0{,}17\text{ mol Sn}\cdot\frac{-50\text{ kJ}}{3\text{ mol Sn}}=-2{,}8\text{ kJ}$$

10.15. Al hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido clorhídrico se forma la correspondiente sal de cromo trivalente a la vez que se desprende un gas amarillo verdoso y se forman otros compuestos solubles en agua.
a) Escriba la ecuación ajustada por el método del ion-electrón.
b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37 % y densidad 1,19 g mL^{-1} se necesitarán para reaccionar con 7,0 g de dicromato de potasio?
c) ¿Qué volumen de gas, medido a 20 °C y 750 mmHg, se formará en el proceso anterior?

(Castilla y León 2004)

a) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001.

$$K_2Cr_2O_7(s) + 14\ HCl(aq) \rightarrow 2\ CrCl_3(aq) + 3\ Cl_2(g) + 7\ H_2O(l) + 2\ KCl(aq)$$

b) Relacionando $K_2Cr_2O_7$ con HCl:

$$7{,}0\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\frac{1\text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252{,}2\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}\cdot\frac{14\text{ mol HCl}}{1\text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}=0{,}39\text{ mol HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 37 %:

$$0{,}39\text{ mol HCl}\cdot\frac{36{,}5\text{ g HCl}}{1\text{ mol HCl}}\cdot\frac{100\text{ g HCl 37 \%}}{37\text{ g HCl}}\cdot\frac{1\text{ mL HCl 37 \%}}{1{,}19\text{ g HCl 37 \%}}=32\text{ mL HCl 37 \%}$$

c) Relacionando $K_2Cr_2O_7$ con Cl_2:

$$7{,}0\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\frac{1\text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252{,}2\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}\cdot\frac{3\text{ mol Cl}_2}{1\text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}=0{,}083\text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V=\frac{(0{,}083\text{ mol Cl}_2)\cdot(0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(20+273{,}15)\text{ K}}{750\text{ mmHg}}\cdot\frac{760\text{ mmHg}}{1\text{ atm}}=2{,}0\text{ L Cl}_2$$

10.16. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica sin son o no procesos redox. En caso afirmativo identifique la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora:
a) $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$
b) $HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + H_2O$
c) $2\ Na + F_2 \rightarrow 2\ NaF$
d) $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$

(Canarias 2004)

Serán procesos redox si en ellos las especies implicadas intercambian electrones.

a) $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$

La ecuación en forma iónica es:

$$Cu + 2\ H^+\ SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2+}\ SO_4^{2-} + SO_2 + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow SO_2 + 2\ H_2O$

oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$

H_2SO_4 es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cu es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

b) $HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

La ecuación en forma iónica es:

$H^+\ Cl^- + Ca^{2+}\ 2\ OH^- \rightarrow Ca^{2+}\ 2\ Cl^- + H_2O$

Ninguna de la especies presentes intercambia electrones, por tanto, no se trata de un proceso redox.

c) $Na + F_2 \rightarrow NaF$

La ecuación en forma iónica es:

$Na + F_2 \rightarrow Na^+\ F^-$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $F_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ F^-$

oxidación: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$

F_2 es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Na es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

d) $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$

La ecuación en forma iónica es:

$Ag^+\ NO_3^- + Na^+\ Cl^- \rightarrow Ag^+\ Cl^- + Na^+\ NO_3^-$

Ninguna de la especies presentes intercambia electrones, por tanto, no se trata de un proceso redox.

10.17. Ajuste por el método del ion-electrón y señale en cada caso la especie oxidante:
a) $MnO + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$
b) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$

(Canarias 2004)

a) La ecuación iónica inicial es:

$MnO + PbO_2 + H^+\ NO_3^- \rightarrow H^+\ MnO_4^- + Pb^{2+}\ 2\ NO_3^- + H_2O$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $5\ (PbO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2\ H_2O)$

oxidación: $2\ (MnO + 3\ H_2O + 5\ e^- \rightarrow MnO_4^- + 6\ H^+ + 5\ e^-)$

La ecuación global es:

$5\ PbO_2 + 8\ H^+ + 2\ MnO \longrightarrow 5\ Pb^{2+} + 2\ MnO_4^- + 4\ H_2O$

Añadiendo los iones que faltan ($10\ NO_3^-$ y $2\ H^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$5\ PbO_2 + 2\ MnO + 10\ HNO_3 \rightarrow 5\ Pb(NO_3)_2 + 2\ HMnO_4 + 4\ H_2O$

PbO_2 es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

b) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001 y la especie oxidante es $Cr_2O_7^{2-}$.

10.18. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares, $E°$ ($Sn^{2+}|Sn$) = –0,13 V y $E°$ ($Ag^{+}|Ag$) = +0,79 V. Indique cómo construir con ellos una pila, cuál será su nomenclatura, así como su potencial en condiciones normales.

(Canarias 2004)

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

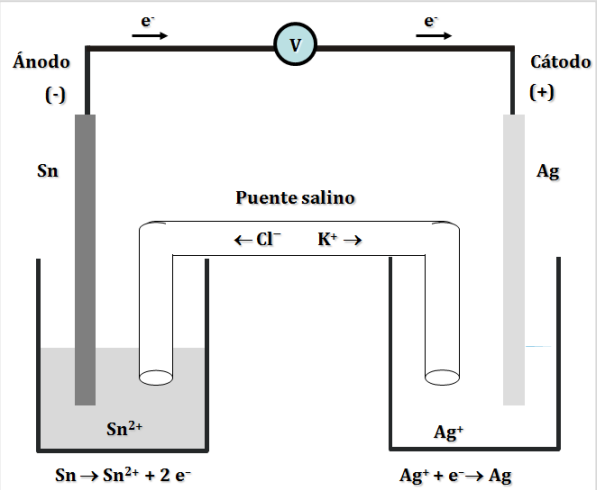
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo ($Ag^{+}|Ag$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo ($Sn^{2+}|Sn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La figura muestra el esquema de la pila.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $2\,[Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\,e^{-}$

global: $2\,Ag^{+}(aq) + Sn(s) \rightarrow 2\,Ag(s) + Sn^{2+}(aq)$



Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Sn^{2+}|Sn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ag^{+}|Ag$).

El potencial normal de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo}$$

En este caso:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{Ag^{+}|Ag} - E^{o}_{Sn^{2+}|Sn} = (0{,}79\ V) - (-0{,}13\ V) = +0{,}92\ V$$

El oxidante (especie que se reduce) es Ag^{+}; y el reductor (especie que se oxida) es Sn.

La notación de la pila es: $Sn|Sn^{2+}||Ag^{+}|Ag$.

10.19. Una corriente de 10,0 A está circulando durante 120 min sobre cloruro de sodio fundido. Calcule el volumen de cloro, medido a 720 mmHg y 300 K, que se desprende en el ánodo.

(Canarias 2004)

El cloruro de sodio fundido se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(l) \rightarrow Na^{+}(l) + Cl^{-}(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $Na^{+}(l) + e^{-} \rightarrow Na(l)$

ánodo (oxidación): $2\,Cl^{-}(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^{-}$

La cantidad de corriente que circula por el sistema es:

$$(10{,}0\ A) \cdot (120\ min) \cdot \frac{60\ s}{1\ min} \cdot \frac{1\ mol\ e^{-}}{96.485\ C} = 0{,}746\ mol\ e^{-}$$

Relacionando moles de electrones y de Cl_2:

$$0{,}746\ mol\ e^{-} \cdot \frac{1\ mol\ Cl_2}{2\ mol\ e^{-}} = 0{,}373\ mol\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}373\ \text{mol Cl}_2) \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 300\ \text{K}}{720\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 9{,}69\ \text{L Cl}_2$$

10.20. Al añadir virutas de cobre sobre una disolución de nitrato de mercurio(II), $Hg(NO_3)_2$, se observa que, al cabo de poco tiempo, el cobre se recubre de una capa grisácea. Interprete el fenómeno mediante una reacción química y ordene de mayor a menor los potenciales de los semisistemas $Cu^{2+}|Cu$ y $Hg^{2+}|Hg$.

(Canarias 2004)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Si al introducir el cobre en una disolución de nitrato de mercurio(II) se recubre de una capa gris, quiere decir que tiene lugar una reacción espontánea. En ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo (oxidante) y el de menor como ánodo (reductor) de forma que se obtiene que $E^{o}_{celda} > 0$.

Las semirreacciones y la reacción global que tiene lugar son:

oxidante (reducción): $Hg^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Hg(l)$

reductor (oxidación): $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $Hg^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Hg(l) + Cu^{2+}(aq)$

El potencial normal de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o} = E^{o}_{oxidante} - E^{o}_{reductor}$$

En este caso:

$$E^{o} = E^{o}_{Hg^{2+}|Hg} - E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} > 0$$

Por tanto, se cumple que, $E^{o}_{Hg^{2+}|Hg} > E^{o}_{Cu^{2+}|Cu}$.

Consultando la bibliografía, se ve que los potenciales son: $E^{o}_{Hg^{2+}|Hg} = +0{,}85$ V y $E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} = +0{,}34$ V.

10.21. En San Cibrao (Lugo) se obtiene el aluminio en 512 cubas electrolíticas puestas en serie, la intensidad es $1{,}45 \cdot 10^5$ A y el voltaje es 4,2 V por cuba electrolítica. El rendimiento es del 86 %.
a) ¿Cuánto aluminio se produce en cada cuba cada día?
b) ¿Cuánta energía se consume por día solamente en el proceso químico de la electrólisis?

(Galicia 2004)

a) Si las cubas están montadas en serie, la cantidad de corriente que circula por todas ellas es la misma y se cumple que:

$$\Sigma V_i = \Sigma(I\ R_i)$$

La semirreacción para el aluminio que se obtiene en los cátodos de estas cubas es:

$Al^{3+}(l) + 3\ e^- \rightarrow Al(l)$ (reducción)

La cantidad de corriente que circula por una cuba diariamente es:

$$(1{,}45 \cdot 10^5\ \text{A}) \cdot (24{,}0\ \text{h}) \cdot \frac{3.600\ \text{s}}{1\ \text{h}} \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{96.485\ \text{C}} = 1{,}30 \cdot 10^5\ \text{mol e}^-$$

Relacionando moles de electrones y de Al teniendo en cuenta un rendimiento del 86 % la cantidad de aluminio que se obtiene es:

$$1{,}30 \cdot 10^5\ \text{mol e}^- \cdot \frac{1\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{27{,}0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}} \cdot \frac{1\ \text{t Al}}{10^6\ \text{g Al}} \cdot \frac{86\ \text{t Al (real)}}{100\ \text{t Al (teórico)}} = 1{,}01\ \text{t Al}$$

b) La potencia diaria consumida en las cubas es:

$$P = \Sigma(I\ V) = 512\ \text{cubas} \cdot \frac{1{,}45\cdot 10^5\ \text{A}}{\text{cuba}} \cdot 4{,}2\ \text{V} = 3{,}1\cdot 10^8\ \text{W}$$

La energía diaria consumida en las cubas es:

$$3{,}1\cdot 10^8\ \text{W día} \cdot \frac{86.400\ \text{s}}{1\ \text{día}} = 2{,}7\cdot 10^{13}\ \text{J}$$

Expresando el valor en kWh:

$$2{,}7\cdot 10^{13}\ \text{J} \cdot \frac{1\ \text{kWh}}{3{,}6\cdot 10^6\ \text{J}} = 7{,}5\cdot 10^6\ \text{kWh}$$

10.22. La pila inventada por John Frederic Daniell (1790-1845), profesor del King's College de Londres, se construye mediante un electrodo de zinc sumergido en una disolución de sulfato de zinc y otro electrodo de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre(II). Los electrodos se unen mediante un hilo conductor y las disoluciones mediante un puente salino. Suponga que las concentraciones de las disoluciones son 0,08 M para la de sulfato de zinc y 0,1 M para la de sulfato de cobre(II). Indique:
a) Cuál es el elemento que hace de cátodo y cuál de ánodo.
b) Cuál es la reacción de oxidación y cuál la de reducción (semipilas).
c) La notación correcta de la pila.
d) Cuál es la función específica del puente salino que conecta las disoluciones.
(Datos. Potenciales estándar: $E°$ (Cu^{2+}|Cu) = +0,34 V; $E°$ (Zn^{2+}|Zn) = –0,76 V).

(Galicia 2004) (Canarias 2005)

a-b-c) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

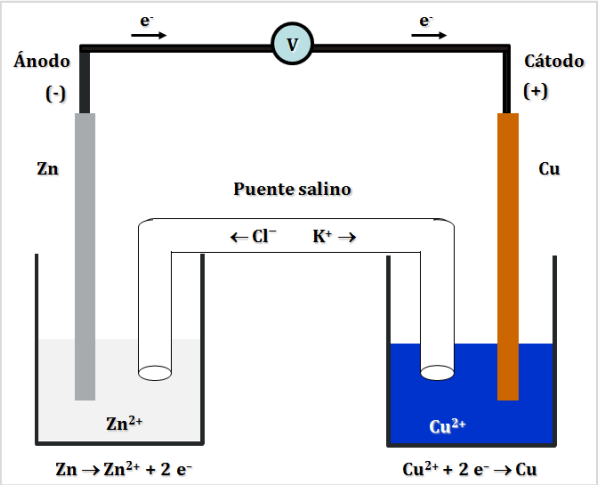
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo (Cu^{2+}|Cu) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo (Zn^{2+}|Zn) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La figura muestra el esquema de la pila.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$



Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo (Zn^{2+}|Zn) hacia el polo positivo o cátodo (Cu^{2+}|Cu).

El potencial normal de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{\text{pila}} = E^o_{\text{cátodo}} - E^o_{\text{ánodo}}$$

En este caso:

$$E^o_{\text{pila}} = E^o_{Cu^{2+}|Cu} - E^o_{Zn^{2+}|Zn} = (0{,}34\ \text{V}) - (-0{,}76\ \text{V}) = +1{,}1\ \text{V}$$

El oxidante (especie que se reduce) es Cu^{2+}; y el reductor (especie que se oxida) es Zn.

c) La notación de la pila es: $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$.

d) La función del puente salino es conectar ambas semipilas de forma que se cierre el circuito y que circulen los electrones libremente dentro del mismo.

10.23. Una muestra de 3,00 g de una aleación de cromo se disolvió en ácido, de modo que todo el cromo se oxidó a CrO_4^{2-}. Este ion se redujo a Cr^{3+} en medio básico, para lo cual se necesitaron 3,09 g de Na_2SO_3. El ion SO_3^{2-}, que actuó como reductor, se oxidó a SO_4^{2-}.
a) Escriba la ecuación iónica ajustada correspondiente a la reducción del CrO_4^{2-}.
b) ¿Cuántos moles de CrO_4^{2-} reaccionaron con el Na_2SO_3?
c) ¿Qué riqueza en cromo tenía la aleación inicial?

(Asturias 2004)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$SO_3^{2-} + CrO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + Cr^{3+}$$

Las semirreacciones son:

$$\text{reducción: } 2\ (CrO_4^{2-} + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow Cr^{3+} + 8\ OH^-)$$

$$\text{oxidación: } 3\ (SO_3^{2-} + 2\ OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2\ e^-)$$

La ecuación química global es:

$$2\ CrO_4^{2-} + 3\ SO_3^{2-} + 5\ H_2O \rightarrow 5\ Cr^{3+} + 3\ SO_4^{2-} + 10\ OH^-$$

b) Relacionando SO_3^{2-} con CrO_4^{2-}:

$$3{,}09\ \text{g}\ SO_3^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ SO_3^{2-}}{80{,}1\ \text{g}\ SO_3^{2-}} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CrO_4^{2-}}{3\ \text{mol}\ SO_3^{2-}} = 0{,}0257\ \text{mol}\ CrO_4^{2-}$$

c) Relacionando CrO_4^{2-} con aleación se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{0{,}0257\ \text{mol}\ CrO_4^{2-}}{3{,}00\ \text{g aleación}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cr}}{1\ \text{mol}\ CrO_4^{2-}} \cdot \frac{52{,}0\ \text{g Cr}}{1\ \text{mol Cr}} \cdot 100 = 44{,}5\ \%\ \text{Cr}$$

10.24. Se quiere hacer un recubrimiento de una superficie con cromo (cromado) y para ello se dispone de una disolución ácida que contiene CrO_3. Se pide:
a) Escriba la semirreacción de reducción de CrO_3 a Cr(s) en medio ácido.
b) ¿Cuántos gramos de cromo se depositarían al pasar una carga de $1{,}0 \cdot 10^4$ C?
c) ¿Cuánto tiempo tardará en depositarse un gramo de cromo utilizando una corriente de 6,0 A?

(Canarias 2005)

a) La semirreacción de reducción es:

$$CrO_3 + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow Cr + 3\ H_2O$$

b) Relacionando moles de electrones y Cr:

$$1{,}0 \cdot 10^4\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cr}}{6\ \text{mol}\ e^-}\ \frac{52{,}0\ \text{g Cr}}{1\ \text{mol Cr}} = 0{,}90\ \text{g Cr}$$

c) Relacionando Cr y cantidad de corriente:

$$1{,}0\ \text{g Cr} \cdot \frac{1\ \text{mol Cr}}{52{,}0\ \text{g Cr}} \cdot \frac{6\ \text{mol}\ e^-}{1\ \text{mol Cr}} \cdot \frac{96\ 485\ \text{C}}{1\ \text{mol}\ e^-} = 1{,}1 \cdot 10^4\ \text{C}$$

El tiempo necesario con una corriente de 6,0 A es:

$$t = \frac{1{,}1 \cdot 10^4\ \text{C}}{6{,}0\ \text{A}} \cdot \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} = 31\ \text{min}$$

10.25. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indique en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:

a) $KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + Cl_2 + MnCl_2 + H_2O$
b) $K_2Cr_2O_7 + FeCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + FeCl_3 + KCl + H_2O$

(Canarias 2005)

a) La ecuación iónica es:

$$K^+ MnO_4^- + H^+ Cl^- \rightarrow K^+ Cl^- + Cl_2 + Mn^{2+} 2 Cl^- + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2 (MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O)$

oxidación: $5 (2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-)$

La ecuación global es:

$$2 MnO_4^- + 16 H^+ + 10 Cl^- \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 5 Cl_2$$

Añadiendo los iones que faltan ($6 Cl^-$ y $2 K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2 KMnO_4 + 10 HCl \rightarrow 2 MnCl_2 + Cl_2 + 8 H_2O + 2 KCl$$

MnO_4^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cl^- es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

b) La ecuación iónica es:

$$2 K^+ Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} Cl^- + H^+ Cl^- \rightarrow Cr^{3+} Cl^- + Fe^{3+} Cl^- + K^+ Cl^- + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

oxidación: $6 (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$

La ecuación global es:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 Fe^{2+} \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Fe^{3+} + 7 H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($26 Cl^-$ y $2 K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$K_2Cr_2O_7 + 14 HCl + 6 FeCl_2 \rightarrow 2 CrCl_3 + 6 FeCl_3 + 7 H_2O + 2 KCl$$

$Cr_2O_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Fe^{2+} es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

10.26. El sulfato de hierro(II) puede obtenerse por reacción del acido sulfúrico diluido con hierro, desprendiendo además, hidrógeno molecular.
a) Formule y ajuste, por el método del ion-electrón, la reacción que tiene lugar.
b) Calcule la cantidad de sulfato de hierro disuelto que se obtiene al reaccionar 10,0 g de hierro de riqueza del 95 %, con la cantidad adecuada de ácido sulfúrico del 20 % y de densidad 1,15 g cm^{-3}.
c) Si en el laboratorio solamente se dispone de ácido sulfúrico de densidad 1,83 g cm^{-3} y 96 % de riqueza. Indique cuántos centímetros cúbicos de este ácido hay que tomar y a qué volumen de agua hay que añadirlo para preparar la disolución diluida que necesita la reacción.
d) Si en una primera cristalización, a partir de la disolución de sulfato de hierro(II) anteriormente obtenido y en condiciones adecuadas, se obtienen 20,0 g de sulfato de hierro(II) heptahidrato, ¿cuál es el rendimiento?

(Castilla y León 2005)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$Fe(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2(g)$$

La ecuación iónica es:

$$Fe + 2\,H^+\,SO_4^{2-} \rightarrow Fe^{2+}\,SO_4^{2-} + H_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$

oxidación: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$

La ecuación química global es:

$$2\,H^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

Añadiendo los iones que faltan (SO_4^{2-}) se obtiene la ecuación molecular final:

$$Fe(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2(g)$$

b) La cantidad de Fe que reacciona es:

$$10{,}0\text{ g Fe 95 \%} \cdot \frac{95\text{ g Fe}}{100\text{ g Fe 95 \%}} \cdot \frac{1\text{ mol Fe}}{55{,}8\text{ g Fe}} = 0{,}17\text{ mol Fe}$$

Relacionando Fe con H_2SO_4:

$$0{,}17\text{ mol Fe} \cdot \frac{1\text{ mol }H_2SO_4}{1\text{ mol Fe}} \cdot \frac{98{,}1\text{ g }H_2SO_4}{1\text{ mol }H_2SO_4} = 17\text{ g }H_2SO_4$$

Como se trata de H_2SO_4 de riqueza 20 % y densidad 1,15 g cm^{-3}:

$$17\text{ g }H_2SO_4 \cdot \frac{100\text{ g }H_2SO_4\text{ 20 \%}}{20\text{ g }H_2SO_4} \cdot \frac{1\text{ cm}^3\text{ }H_2SO_4\text{ 20 \%}}{1{,}15\text{ g }H_2SO_4\text{ 20 \%}} = 74\text{ cm}^3\text{ }H_2SO_4\text{ 20 \%}$$

Relacionando Fe con $FeSO_4$:

$$0{,}17\text{ mol Fe} \cdot \frac{1\text{ mol }FeSO_4}{1\text{ mol Fe}} \cdot \frac{151{,}9\text{ g }FeSO_4}{1\text{ mol }FeSO_4} = 26\text{ g }FeSO_4$$

c) Si se dispone de H_2SO_4 de riqueza 96 % y densidad 1,83 g cm^{-3} para preparar la disolución ácida diluida, se relaciona la cantidad de H_2SO_4 estequiométrica con esta disolución:

$$17\text{ g }H_2SO_4 \cdot \frac{100\text{ g }H_2SO_4\text{ 96 \%}}{96\text{ g }H_2SO_4} \cdot \frac{1\text{ cm}^3\text{ }H_2SO_4\text{ 96 \%}}{1{,}83\text{ g }H_2SO_4\text{ 96 \%}} = 9{,}5\text{ cm}^3\text{ }H_2SO_4\text{ 96 \%}$$

El volumen de agua a añadir para preparar la disolución diluida no se puede calcular, ya que en la preparación de disoluciones los volúmenes de soluto y disolvente no son aditivos.

d) Para obtener el rendimiento es preciso calcular la masa de $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ que se debería haber obtenido:

$$0{,}17\text{ mol Fe} \cdot \frac{1\text{ mol }FeSO_4{\cdot}7H_2O}{1\text{ mol Fe}} \cdot \frac{277{,}9\text{ g }FeSO_4{\cdot}7H_2O}{1\text{ mol }FeSO_4{\cdot}7H_2O} = 47\text{ g }FeSO_4{\cdot}7H_2O$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{20\text{ g }FeSO_4{\cdot}7H_2O\text{ (real)}}{47\text{ g }FeSO_4{\cdot}7H_2O\text{ (teórico)}} \cdot 100 = 43\text{ \%}$$

10.27. a) Justifique si los elementos químicos: plata, cobre, cadmio, zinc y magnesio, se disuelven en una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, a partir de los siguientes potenciales normales de reducción, $E°$: ($Cu^{2+}|Cu$) = +0,34 V; ($Cd^{2+}|Cd$) = –0,40 V; ($Zn^{2+}|Zn$) = –0,76 V; ($Mg^{2+}|Mg$) = –2,37 V; ($Ag^{+}|Ag$) = +0,80 V.
b) Ordene, justificando la respuesta, los iones anteriores de más a menos oxidante.

(Canarias 2006)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

a) Para la reacción entre HCl y Ag las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\quad E° = 0{,}00$ V

oxidación: $2\ Ag \rightarrow 2\ Ag^+ + 2\ e^-$ $\quad E° = -(0{,}80$ V)

global: $2\ H^+ + 2\ Ag \rightarrow H_2 + 2\ Ag^+$ $\quad E° = -0{,}80$ V

La no espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° < 0$, por tanto, la plata no se disuelve en ácido clorhídrico.

▪ Procediendo igual forma con el cobre, que como la plata tiene potencial positivo ($E° = 0{,}34$ V), también se obtiene que $E° < 0$, por tanto, el cobre no se disuelve en ácido clorhídrico.

▪ Para la reacción entre HCl y Zn las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\quad E° = 0{,}00$ V

oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ $\quad E° = -(-0{,}76$ V)

global: $2\ H^+ + Zn \rightarrow H_2 + Zn^{2+}$ $\quad E° = +0{,}76$ V

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$, por tanto, el zinc sí que se disuelve en ácido clorhídrico.

▪ Procediendo de igual forma con el magnesio, que como el zinc tiene potencial negativo ($E° = -2{,}37$ V), también se obtiene que $E° > 0$, por tanto, el magnesio también se disuelve en ácido clorhídrico.

b) Los iones son tanto más oxidantes cuanto mayor es su potencial de reducción. Los iones propuestos ordenados por poder oxidante decreciente son:

$$Ag^+\ (E° = +0{,}80\ V) > Cu^{2+}\ (E° = +0{,}34\ V) > Zn^{2+}\ (E° = -0{,}76\ V) > Mg^{2+}\ (E° = -2{,}37\ V)$$

10.28. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indique en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:
a) $NaIO_3 + NaI + HCl \rightarrow NaCl + I_2 + H_2O$
b) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

(Canarias 2006)

a) La ecuación iónica a ajustar es:

$$Na^+\ IO_3^- + I^- + H^+\ Cl^- \rightarrow H^+\ Cl^- + I_2 + H_2O$$

Las semirreacciones son:

reducción: $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow ½\ I_2 + 3\ H_2O$

oxidación: $5\ (I^- \rightarrow ½\ I_2 + e^-)$

La ecuación global es:

$$IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$ y $6\ Na^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$NaIO_3 + 5\ NaI + 6\ HCl \rightarrow 6\ NaCl + 3\ I_2 + 3\ H_2O$

IO_3^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

I^- es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

b) La ecuación iónica a ajustar es:

$$2\ K^+\ Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+}\ SO_4^{2-} + 2\ H^+\ SO_4^{2-} \rightarrow 2\ Cr^{3+}\ 3\ SO_4^{2-} + 2\ Fe^{3+} + 2\ K^+ + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

Reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Oxidación: $3\ (2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($13\ SO_4^{2-}$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$K_2Cr_2O_7 + 7\ H_2SO_4 + 6\ FeSO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Cr_2(SO_4)_3 + 7\ H_2O + K_2SO_4$

$Cr_2O_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Fe^{2+} es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

10.29. A partir de siguientes potenciales normales de reducción:
$E°$ (Zn^{2+}|Zn) = –0,76 V; $E°$ (Ag^+|Ag) = +0,80 V; $E°$ (F_2|F^-) = +2,87 V y $E°$ (Cl_2|Cl^-) = +1,36 V. Indique justificando las respuestas con las reacciones que tienen lugar, las siguientes cuestiones:
a) ¿Puede reducir el zinc a los cationes plata?
b) ¿Puede oxidar el cloro a los iones fluoruro?

(Canarias 2006)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

a) Para la reacción entre Zn y Ag^+ las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ Ag^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag$ $\quad E° = +0{,}80$ V

oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ $\quad E° = -(-0{,}76$ V)

global: $2\ Ag^+ + Zn \rightarrow 2\ Ag + Zn^{2+}$ $\quad E° = +1{,}56$ V

La espontaneidad del proceso de reducción de Ag^+ por medio del Zn queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

b) Para la reacción entre Cl_2 y F^- las semirreacciones reacción global que tienen lugar son:

reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $\quad E° = +1{,}36$ V

oxidación: $2\ F^- \rightarrow F_2 + 2\ e^-$ $\quad E° = -(-2{,}87$ V)

global: $Cl_2 + 2\ F^- \rightarrow 2\ Cl^- + F_2$ $\quad E° = -1{,}51$ V

La no espontaneidad del proceso de oxidación del Cl_2 por medio del F^- queda confirmada por el valor de $E° < 0$.

10.30. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares:
a) $E°$ (Zn^{2+}|Zn) = –0,76 V y $E°$ (Cu^{2+}|Cu) = +0,34 V.
b) $E°$ (Zn^{2+}|Zn) = –0,76 V y $E°$ (Ag^{+}|Ag) = +0,80 V.
c) $E°$ (Zn^{2+}|Zn) = –0,76 V y $E°$ (Li^{+}|Li) = –3,05 V.
Indique, en cada caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la fuerza electromotriz de las celdas galvánicas.

(Canarias 2006)

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo}$$

a) En la reacción entre Cu^{2+}|Cu y Zn^{2+}|Zn las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^{-} \rightarrow Cu(s)$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^{-}$

global: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{o}_{Zn^{2+}|Zn} = (0{,}34\ V) - (-0{,}76\ V) = +1{,}1\ V$$

b) En la reacción entre Ag^{+}|Ag y Zn^{2+}|Zn las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $2\ [Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^{-}$

global: $2\ Ag^{+}(aq) + Zn(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Ag^{+}|Ag} - E^{o}_{Zn^{2+}|Zn} = (0{,}80\ V) - (-0{,}76\ V) = +1{,}6\ V$$

c) En la reacción entre Zn^{2+}|Zn y Li^{+}|Li las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Zn^{2+}(aq) + 2\ e^{-} \rightarrow Zn(s)$

ánodo (oxidación): $2\ [Li(s) \rightarrow Li^{+}(aq) + e^{-}]$

global: $Zn^{2+}(aq) + 2\ Li(s) \rightarrow Zn(s) + 2\ Li^{+}(aq)$

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} - E^{o}_{Li^{+}/Li} = (-0{,}76\ V) - (-3{,}05\ V) = +2{,}3\ V$$

10.31. El tricloruro de aluminio puede obtenerse por reacción química entre cloruro de hidrógeno gaseoso y aluminio metal.
a) Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la reacción química que tiene lugar.
b) Calcule el rendimiento de la reacción si se obtienen 52,0 g de tricloruro de aluminio cuando se parte de 13,5 g de aluminio metálico.
c) Determine el volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, desprendido durante el proceso descrito en el apartado anterior.

(Castilla y León 2006)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$HCl(g) + Al(s) \rightarrow AlCl_3(s) + H_2(g)$$

La ecuación iónica es:

$$H^+\ Cl^- + Al \rightarrow Al^{3+}\ 3\ Cl^- + H_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } 3\ (2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2)$$

$$\text{oxidación: } 2\ (Al \rightarrow Al^{3+} + 3\ e^-)$$

La ecuación global es:

$$6\ H^+ + 2\ Al \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ H_2$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$6\ HCl(g) + 2\ Al(s) \rightarrow 2\ AlCl_3(s) + 3\ H_2(g)$$

b) Para obtener el rendimiento es preciso calcular la masa de $AlCl_3$ que se debería haber obtenido a partir de la cantidad inicial de Al:

$$13{,}5\ g\ Al \cdot \frac{1\ mol\ Al}{27{,}0\ g\ Al} \cdot \frac{1\ mol\ AlCl_3}{1\ mol\ Al} \cdot \frac{133{,}5\ g\ AlCl_3}{1\ mol\ AlCl_3} = 66{,}8\ g\ AlCl_3$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{52{,}0\ g\ AlCl_3\ (real)}{66{,}8\ g\ AlCl_3\ (teórico)} \cdot 100 = 77{,}8\ \%$$

c) Relacionando Al y H_2:

$$13{,}5\ g\ Al \frac{1\ mol\ Al}{27{,}0\ g\ Al} \cdot \frac{3\ mol\ H_2}{2\ mol\ Al} \cdot \frac{77{,}8\ mol\ H_2\ (real)}{100\ mol\ H_2\ (teórico)} = 0{,}584\ mol\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}584\ mol\ H_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 13{,}1\ L\ H_2$$

10.32. Si se añade cobre en polvo sobre una disolución acuosa de nitrato de plata 1 M se observa un ligero depósito de color gris y una progresiva intensificación del color azul.
a) ¿Qué reacción se produce?
b) Calcule la variación de la energía de Gibbs y explique si el proceso es espontáneo.
c) Explique cómo construiría una pila cobre-plata si dispone de: hilo de plata, hilo de cobre, disolución 1 M de sulfato de cobre(II) y disolución 1 M de nitrato de plata. La explicación debe incluir: la reacción que se produce, el sentido en que circulan los electrones, el ánodo, el cátodo y la fuerza electromotriz o potencial de la pila.
(Datos. $E°$ (Cu^{2+}|Cu) = +0,34 V; $E°$ (Ag^+|Ag) = +0,80 V).

(Galicia 2006)

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

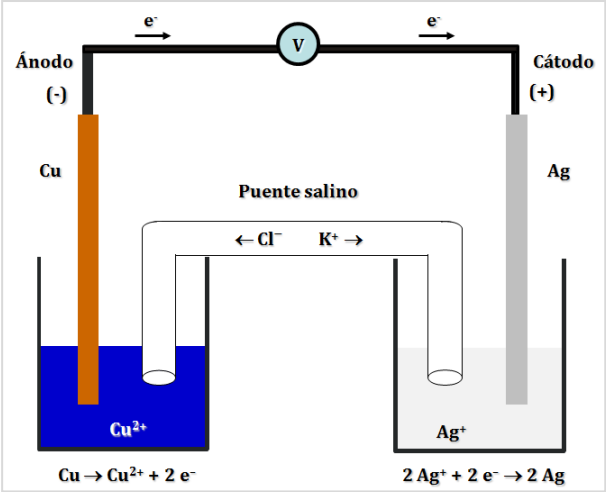
a-c) Si se añade Cu(s) sobre Ag^+(aq) las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ [Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)]$ $\quad E° = +0{,}80$ V

oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\quad E° = -0{,}34$ V

global: $2\ Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$ $\quad E° = +0{,}46$ V

Para construir la pila, el par (electrodo) que presenta mayor potencial (Ag^+/Ag), que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial (Cu^{2+}/Cu), que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).



La siguiente figura muestra un esquema de esta pila en la que:

Ag^+ es el oxidante, la especie que se reduce

Cu es el reductor, la especie que se oxida.

La notación de la pila es: $Cu|Cu^{2+}||Ag^+|Ag$

Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Cu^{2+}|Cu$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ag^+|Ag$).

b) El valor de la energía de Gibbs del proceso es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (+0{,}46\ \text{V}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -89\ \text{kJ mol}^{-1}$$

10.33. Se hace pasar una corriente de 0,452 A durante 1,50 h a través de una celda de electrólisis que contiene $CaCl_2$ fundido. Se pide:
a) Escriba las reacciones que tiene lugar en el ánodo y en el cátodo.
b) ¿Qué cantidad de calcio se deposita?

(Canarias 2007)

a) El cloruro de calcio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$CaCl_2(l) \rightarrow Ca^{2+}(l) + 2\ Cl^-(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $Ca^{2+}(l) + 2\ e^- \rightarrow Ca(l)$

ánodo (oxidación): $2\ Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

b) La cantidad de corriente que circula por la celda es:

$$(0{,}452\ \text{A}) \cdot (1{,}50\ \text{h}) \cdot \frac{3.600\ \text{s}}{1\ \text{h}} = 2{,}44 \cdot 10^3\ \text{C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la sustancia depositada:

$$2{,}44 \cdot 10^3\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca}}{2\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{40{,}1\ \text{g Ca}}{1\ \text{mol Ca}} = 0{,}507\ \text{g Ca}$$

10.34. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:
a) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
b) $K_2Cr_2O_7 + FeCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + FeCl_3 + KCl + H_2O$

(Canarias 2007)

a) La ecuación iónica es:

$$H^+\ NO_3^- + Cu \rightarrow Cu^{2+}\ 2\ NO_3^- + NO + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O)$

oxidación: $3\ (Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$2\ NO_3^- + 8\ H^+ + 3\ Cu \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$8\ HNO_3 + 3\ Cu \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

NO_3^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

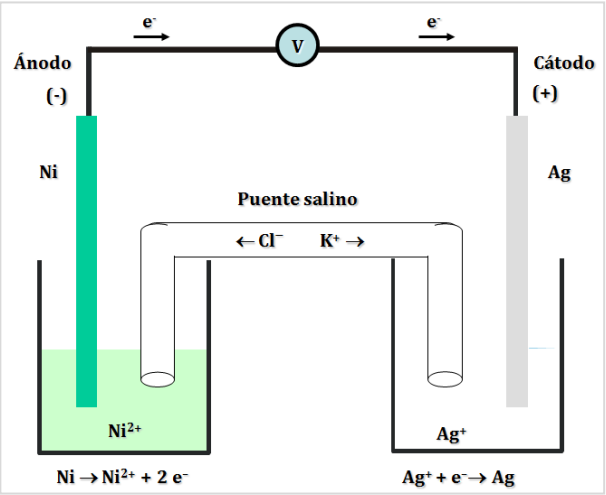
Cu es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

b) Este problema se encuentra resuelto en Canarias 2005.

10.35. Dadas las siguientes pilas cuyas notaciones son, respectivamente:
$Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$
$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$
a) Dibuje un esquema de cada una de las pilas indicando, en cada caso, la composición de la disolución que actúa como puente salino.
b) Indique, en cada caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
c) Calcule la fem, E^o_{celda}, de las celdas voltaicas indicadas.
(Datos. $E°$ (V): $(Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$; $(Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$; $(Ni^{2+}|Ni) = -0{,}25$; $(Ag^+|Ag) = +0{,}80$).

(Canarias 2007)

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.



▪ Para la pila $Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^+(aq)\ |Ag(s)$

a) Como $E°\ (Ag^+|Ag) > E°\ (Ni^{2+}|Ni)$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Ag^+, se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Ni es el agente reductor que se oxida a Ni^{2+}. La figura muestra un esquema de esta pila.

La disolución del puente salino está formada por un electrólito fuerte, como KCl, que se encuentra totalmente ionizado. Los Cl^- se dirigen hacía el ánodo, mientras que los K^+ van hacia el cátodo.

Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Ni^{2+}|Ni$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ag^+|Ag$).

b) Las semirreacciones en cada electrodo y reacción global son:

cátodo (reducción): $2\ [Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $2\ Ag^+(aq) + Ni(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Ni^{2+}(aq)$

c) El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{Ag^+|Ag} - E^o_{Ni^{2+}|Ni} = (0{,}80\ V) - (-0{,}25\ V) = +1{,}1\ V$$

▪ La pila $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)\ |Cu(s)$ está resuelta en Galicia 2004.

10.36. Escriba y ajuste las reacciones que tienen lugar en los siguientes casos:
a) Se introduce una barra de hierro en una disolución de nitrato de plata.
b) Se mezcla una disolución de permanganato de potasio en medio ácido con otra de dicloruro de estaño.
(Datos. $E°\ (Sn^{4+}|Sn^{2+}) = +0{,}15$ V; $E°\ (MnO_4^-|Mn^{2+}) = +1{,}51$ V; $E°\ (Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44$ V; $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}80$ V).

(Canarias 2007)

a) Si se introduce una barra de Fe en una disolución de $AgNO_3$, como $E°\ (Ag^+|Ag) > E°\ (Fe^{2+}|Fe)$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Ag^+, se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Fe es el agente reductor que se oxida a Fe^{2+}.

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ (Ag^+ + e^- \rightarrow Ag)$ $\quad E° = 0{,}80$ V

oxidación: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$ $\quad E° = -(-0{,}44\ V)$

global: $2\ Ag^+ + Fe \rightarrow 2\ Ag + Fe^{2+}$ $\quad E° = +1{,}24$ V

Añadiendo los iones que faltan ($2\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación final:

$$2\ AgNO_3 + Fe \rightarrow Fe(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

b) Si se mezclan, en medio ácido, las disoluciones de permanganato de potasio y dicloruro de estaño, como se tiene que $E°\ (MnO_4^-|Mn^{2+}) > E°\ (Sn^{4+}|Sn^{2+})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, MnO_4^-, se comporta como agente oxidante y se reduce a Mn^{2+}, mientras que el Sn^{2+} es el agente reductor que se oxida a Sn^{4+}.

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$ $\quad E° = +1{,}51$ V

oxidación: $5\ (Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-)$ $\quad E° = -(0{,}14\ V)$

global: $2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ Sn^{2+} \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Sn^{4+} + 8\ H_2O$ $\quad E° = +1{,}36$ V

Añadiendo los iones que faltan ($2\ K^+$ y $26\ Cl^-$) se obtiene la ecuación final:

$$2\ KMnO_4 + 5\ SnCl_2 + 16\ HCl \rightarrow 2\ MnCl_2 + 5\ SnCl_4 + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

10.37. Se montan en serie tres cubas electrolíticas. La primera contiene una solución de nitrato de $AgNO_3$; la segunda, una solución de $CuSO_4$; y la tercera, una solución de $AuCl_3$. Al cabo de un cierto tiempo de circular una corriente continua, se han depositado 5,40 g de Ag en el cátodo de la primera cuba electrolítica.
a) Calcule el número de átomos de Cu depositados en el cátodo de la segunda cuba electrolítica.
b) Calcule la masa de Au depositada en el cátodo de la tercera cuba.
c) Dibuje un esquema del montaje.
d) En la nutrición parenteral, que se administra en algunos enfermos por vía intravenosa, se necesita suministrar oligoelementos del tipo del ion Cu^{2+}. Sabiendo que el pH de la sangre es de 7,4; y siendo conscientes de que hay que evitar la precipitación del Cu^{2+} en forma de $Cu(OH)_2$ en la sangre. ¿Cuál debe ser la concentración máxima de Cu^{2+} libre en la sangre?
(Dato. $K_s = 2{,}2\cdot10^{-20}$).

(Galicia 2007)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$Au^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow Au(s)$$

De acuerdo con las leyes de Faraday (1833-34), como las tres cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por lo tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en las siguientes.

En la segunda cuba que contiene Cu^{2+}:

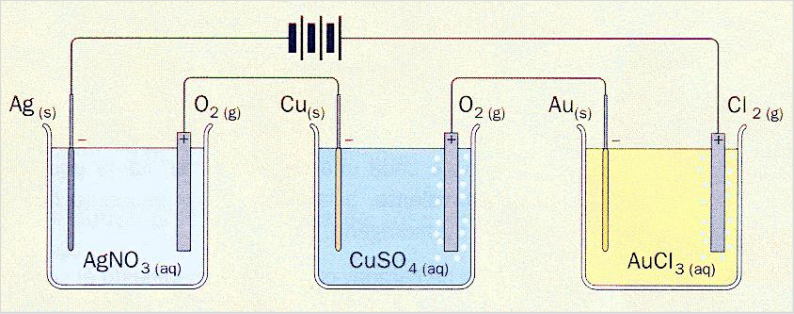
$$5{,}40\ \text{g Ag}\cdot\frac{1\ \text{mol Ag}}{107{,}9\ \text{g Ag}}\cdot\frac{1\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Ag}} = 0{,}0500\ \text{mol e}^-$$

$$0{,}0500\ \text{mol e}^-\cdot\frac{1\ \text{mol Cu}}{2\ \text{mol e}^-}\cdot\frac{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{átomo Cu}}{1\ \text{mol Cu}} = 1{,}51\cdot10^{22}\ \text{átomos Cu}$$

b) En la tercera cuba que contiene Au^{3+} la masa de Au depositado es:

$$0{,}0500\ \text{mol e}^-\cdot\frac{1\ \text{mol Au}}{3\ \text{mol e}^-}\cdot\frac{197{,}0\ \text{g Au}}{1\ \text{mol Au}} = 3{,}29\ \text{g Au}$$

c) La siguiente imagen muestra un esquema del montaje efectuado con las tres cubas en serie:



d) La ecuación química correspondiente a la disolución del $Cu(OH)_2(s)$ es:

$$Cu(OH)_2(s) \leftrightarrows Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_s = [Cu^{2+}]\ [OH^-]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 7{,}4 = 6{,}6$$

El valor de $[OH^-]$ en la sangre es:

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-6,6}\ M$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que $[Cu^{2+}]$ máxima en la sangre para ese valor del pH es:

$$[Cu^{2+}] = \frac{2,2\cdot 10^{-20}}{(10^{-6,6})^2} = 3,5\cdot 10^{-7}\ M$$

10.38. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta las pilas que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.
En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:
a) Si se tienen concentraciones equimoleculares de Fe^{2+}(aq) y Fe^{3+}(aq), ¿cuál debe ser la concentración de Ag^+(aq) para que el potencial de la pila galvánica formada por Ag^+(aq) | Ag(s) y Fe^{2+}(aq) | Fe^{3+}(aq), sea igual a cero?
b) Determine la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción del apartado anterior.
c) Se hace pasar una corriente de 400 mA durante 20,0 minutos, a través de una disolución que contiene nitrato de plata y nitrato de hierro(II) en concentraciones 1 M de cada sal. ¿Qué metal y en qué cantidad se deposita en el cátodo? Razone la respuesta. ¿Qué reacción tiene lugar en el ánodo?
(Datos. Potenciales de electrodo, E^o: (Ag^+(aq)|Ag(s)) = +0,80 V; (Fe^{3+}(aq)|Fe^{2+}(aq)) = +0,77 V; (Fe^{2+}(aq)|Fe (s)) = –0,44 V).

(Asturias 2008)

a) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo (Ag^+|Ag) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo (Fe^{3+}|Fe^{2+}) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones que tienen lugar son:

cátodo: $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	$E° = +0,80$ V
ánodo: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$	$E° = -(0,77$ V)
global: $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$	$E° = +0,030$ V

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$$

Al tratarse de disoluciones que no están en estado tipo o estándar es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n}\log\frac{[red]}{[oxd]}$$

El potencial del electrodo que actúa como cátodo es:

$$E_{cátodo} = E^o_{Ag^+\,|\,Ag} - \frac{0,0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

El potencial del electrodo que actúa como ánodo es:

$$E_{ánodo} = E^o_{Fe^{3+}\,|\,Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Como $E_{pila} = 0$ y $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ de las expresiones anteriores se obtiene:

$$(0{,}80 - 0{,}0592)\ \text{V} - \log\frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0{,}77\ \text{V} \qquad \rightarrow \qquad [\text{Ag}^+] = 0{,}31\ \text{M}$$

b) En el equilibrio se cumple que $E = 0$, por lo tanto teniendo en cuenta las diferentes expresiones de $\Delta G°$ se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r}\Delta G° = -nFE° \\ \Delta G° = -RT\ln K\end{array}\right\} \rightarrow \qquad \ln K = \frac{nFE°}{RT}$$

El valor de la constante K es:

$$\ln K = \frac{1 \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (0{,}030\ \text{V})}{(8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}2 \qquad \rightarrow \qquad K = 3{,}2$$

c) El ion Fe^{2+}, con menor potencial de reducción ($E° = -0{,}44$ V), se reduce más fácilmente que el ion Ag^+ que posee mayor potencial ($E° = 0{,}80$ V), por tanto, es este el metal que se deposita en la cuba. La semirreacción de reducción del Fe^{2+} es:

$$\text{cátodo: } Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Fe(s)$$

Los aniones de las dos cubas no se oxidan, lo hacen los iones OH^- procedentes del agua que son más fáciles de oxidar:

$$\text{ánodo: } 4\ OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$$

La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 20,0 min es:

$$400\ \text{mA} \cdot \frac{1\ \text{A}}{10^3\ \text{mA}} \cdot 20{,}0\ \text{min} \cdot \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} = 480\ \text{C}$$

A partir de la cantidad de corriente que pasa por la cuba se obtiene la cantidad de hierro depositado:

$$480\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{2\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} = 0{,}139\ \text{g Fe}$$

10.39. Considere la reacción:

$$\mathbf{Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O}$$

a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

b) ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atm y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?

(Canarias 2008)

a) Este ajuste se encuentra resuelto en Canarias 2007.

$$8\ HNO_3 + 3\ Cu \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

b) Relacionando Cu y NO:

$$2{,}50\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{2\ \text{mol NO}}{3\ \text{mol Cu}} = 0{,}0262\ \text{mol NO}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0{,}0262\ \text{mol NO} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 0{,}587\ \text{L NO}$$

10.40. De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifique cuáles reaccionarán espontáneamente con iones Cu^{2+}. Escriba las reacciones que se produzcan.
(Datos. $E°$ (V): (Cu^{2+}|Cu) = +0,34; (Al^{3+}|Al) = –1,66; (Fe^{2+}|Fe) = –0,44; (Ag^{+}|Ag) = +0,80; (Au^{3+}|Au) = +1,50; (Ni^{2+}|Ni) = –0,25).

(Canarias 2008)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Al(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Al^{3+}(aq)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $3\ [Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)]$ $E° = +0{,}34$ V

oxidación: $2\ [Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\ e^-]$ $E° = -(-1{,}66$ V)

global: $3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Al(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Al^{3+}(aq)$ $E° = +2{,}00$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $E° = +0{,}34$ V

oxidación: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $E° = -(-0{,}44$ V)

global: $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$ $E° = +0{,}78$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s) \rightarrow Cu(s) + 2\ Ag^{+}(aq)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $E° = +0{,}34$ V

oxidación: $2\ [Ag(s) \rightarrow Ag^{+}(aq) + e^-]$ $E° = -0{,}80$ V

global: $Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s) \rightarrow Cu(s) + 2\ Ag^{+}(aq)$ $E° = -0{,}46$ V

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Au(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Au^{3+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $3\ [Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu\ (s)]$ $E° = +0{,}34$ V

oxidación: $2\ [Au(s) \rightarrow Au^{3+}(aq) + 3\ e^-]$ $E° = -1{,}50$ V

global: $3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Au(s) \rightarrow 3Cu\ (s) + 2\ Au^{3+}(aq)$ $E° = -1{,}16$ V

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + Ni(s) \rightarrow Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E° = +0{,}34\ V$

oxidación: $Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\quad E° = -(-0{,}25\ V)$

global: $Cu^{2+}(aq) + Ni(s) \rightarrow Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$ $\quad E° = +0{,}59\ V$

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

En resumen, solo reaccionarán con Cu^{2+} aquellos metales que tengan un potencial de reducción inferior a +0,34 V, en este caso, Al, Fe y Ni.

10.41. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:
a) $K_2Cr_2O_7 + HClO_4 + HI \rightarrow Cr(ClO_4)_3 + KClO_4 + I_2 + H_2O$
b) $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + S + H_2O + K_2SO_4$

(Canarias 2008)

a) La ecuación iónica inicial es:

$$2\ K^+\ Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+\ ClO_4^- \rightarrow Cr^{3+}\ 3\ ClO_4^- + K^+ + I_2 + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $3\ (2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ I^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($8\ ClO_4^-$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$K_2Cr_2O_7 + 8\ HClO_4 + 6\ HI \rightarrow 2\ Cr(ClO_4)_3 + 3\ I_2 + 2\ KClO_4 + 7\ H_2O$$

$Cr_2O_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

I^- es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

b) La ecuación iónica inicial es:

$$K^+\ MnO_4^- + 2\ H^+\ S^{2-} \rightarrow Mn^{2+}\ SO_4^{2-} + 2\ K^+ + S + H_2O$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (S^{2-} \rightarrow S + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ S^{2-} \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ S + 8\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($3\ SO_4^{2-}$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2S + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ S + K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

MnO_4^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

S^{2-} es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

10.42. La reacción del peróxido de bario con ácido sulfúrico en condiciones adecuadas conduce a la formación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y un precipitado de sulfato de bario.
La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno se valora con permanganato de potasio en medio sulfúrico.
a) Escriba y ajuste la reacción de obtención del H_2O_2 acuoso.
b) Escriba y ajuste la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en el proceso de valoración, sabiendo que entre los productos de la reacción se desprende oxígeno molecular, O_2, y se forma sulfato de manganeso(II).
c) Calcule el rendimiento de la reacción de obtención del agua oxigenada si se parte de 20 g de BaO_2 y el volumen de oxígeno producido durante la valoración, medido en condiciones normales, es de 1 L.

(Castilla y León 2008)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención del H_2O_2 es:

$$BaO_2(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2O_2(aq) + BaSO_4(aq)$$

b) La ecuación molecular correspondiente a la reacción de oxidación-reducción entre H_2O_2 y $KMnO_4$ en medio ácido es:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + MnSO_4$$

La ecuación iónica es:

$$K^+\ MnO_4^- + H_2O_2 + 2\ H^+\ SO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}\ SO_4^{2-} + O_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } 2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$$

$$\text{oxidación: } 5\ (H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-)$$

La ecuación global es:

$$2\ MnO_4^- + 6\ H^+ + 5\ H_2O_2 \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($3\ SO_4^{2-}$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2O_2 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ O_2 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

c) Relacionando BaO_2 y H_2O_2:

$$20\ g\ BaO_2 \cdot \frac{1\ mol\ BaO_2}{169{,}3\ g\ BaO_2} \cdot \frac{1\ mol\ H_2O_2}{1\ mol\ BaO_2} \cdot \frac{1\ mol\ O_2}{1\ mol\ H_2O_2} = 0{,}12\ mol\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0{,}12\ mol\ O_2 \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 2{,}7\ L\ O_2$$

El rendimiento del proceso es:

$$\frac{1{,}0\ L\ O_2\ (real)}{2{,}7\ L\ O_2\ (teórico)} \cdot 100 = 37\ \%$$

10.43. Cuando reacciona el cromato de potasio con el ácido clorhídrico puede obtenerse cloruro de cromo(III), a la vez que se forma un gas amarillo-verdoso y otros compuestos solubles en agua.
a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37 % y densidad relativa 1,19 serán necesarios para la reacción con 7,0 g de cromato?
c) ¿Qué volumen de gas, medido a 20 °C, se formará en el caso anterior?

(Castilla y León 2008)

a) Teniendo en cuenta que el gas amarillo-verdoso que se desprende es el Cl_2, la ecuación a ajustar es:

$$K_2CrO_4(s) + HCl(aq) \rightarrow CrCl_3(aq) + Cl_2(g)$$

La ecuación iónica inicial es:

$$2\ K^+\ CrO_4^{2-} + Cl^-\ H^+ \rightarrow Cr^{3+}\ 3\ Cl^- + Cl_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (CrO_4^{2-} + 8\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $3\ (2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$2\ CrO_4^{2-} + 16\ H^+ + 6\ Cl^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Cl_2 + 8\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($10\ Cl^-$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ K_2CrO_4 + 16\ HCl \rightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ Cl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

b) Relacionando el cromato con HCl:

$$7{,}0\ g\ K_2CrO_4 \cdot \frac{1\ mol\ K_2CrO_4}{194{,}2\ g\ K_2CrO_4} \cdot \frac{16\ mol\ HCl}{2\ mol\ K_2CrO_4} = 0{,}29\ mol\ HCl$$

Como se dispone de HCl de riqueza 37 %:

$$0{,}29\ mol\ HCl \frac{36{,}5\ g\ HCl}{1\ mol\ HCl} \cdot \frac{100\ g\ HCl\ 37\ \%}{37\ g\ HCl} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 37\ \%}{1{,}19\ g\ HCl\ 37\ \%} = 24\ mL\ HCl\ 37\ \%$$

c) Relacionando moles de HCl y de Cl_2:

$$0{,}29\ mol\ HCl \cdot \frac{3\ mol\ Cl_2}{16\ mol\ HCl} = 0{,}054\ mol\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal y suponiendo una presión de 1 atm, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0{,}054\ mol\ Cl_2 \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ K}{1\ atm} = 1{,}3\ L\ Cl_2$$

10.44. Una muestra de 20 g de latón (aleación de zinc y cobre) se trata con ácido clorhídrico, desprendiéndose 2,8 L de hidrógeno gas medidos a 1 atm y 25 °C.
a) Formule y ajuste la reacción o reacciones que tienen lugar.
b) Calcule la composición de la aleación, expresándola como porcentaje en peso.
(Datos. $E°$ ($Zn^{2+}|Zn$) = –0,76 V; $E°$ ($Cu^{2+}|Cu$) = +0,34 V; $E°$ ($H^+|H_2$) = 0,00 V).

(Canarias 2009) (Canarias 2012)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a p y T constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E° = 0{,}00\ V$

oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\quad E° = -(0{,}34\ V)$

global: $2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$ $\quad E° = -0{,}34\ V$

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea y no se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(s)$ $\qquad E° = 0{,}00\ V$

oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\qquad E° = -(-0{,}76\ V)$

global: $2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$ $\qquad E° = +0{,}76\ V$

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea y se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

La ecuación química ajustada es:

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de H_2 obtenida con el Zn es:

$$n = \frac{1\ atm \cdot 2{,}8\ L}{(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ K} = 0{,}11\ mol\ H_2$$

A partir de la cantidad de H_2 desprendido se obtiene el Zn presente en la muestra de latón, ya que como se ha visto en el apartado anterior la reacción del Cu con el ácido no produce desprendimiento de H_2:

$$0{,}11\ mol\ H_2 \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{1\ mol\ H_2} \cdot \frac{65{,}4\ g\ Zn}{1\ mol\ Zn} = 7{,}2\ g\ Zn$$

La composición del latón es:

$$\frac{7{,}2\ g\ Zn}{20\ g\ latón} \cdot 100 = 36\ \%\ Zn$$

El 64 % restante corresponde al Cu.

10.45. Se montan en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de $AgNO_3$ y de $CuSO_4$, respectivamente. Calcule los gramos de plata que se depositarán en la primera si en la segunda se depositan 6,0 g de Cu.

(Canarias 2009)

Las disoluciones acuosas contienen $CuSO_4$ y $AgNO_3$ disociados en iones según las siguientes ecuaciones:

$$CuSO_4(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$AgNO_3(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son, respectivamente:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

De acuerdo con las leyes de Faraday (1833-34), como las dos cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en la siguiente:

$$6{,}0\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Cu} \cdot \frac{1\ mol\ Ag}{1\ mol\ e^-} \cdot \frac{107{,}9\ g\ Ag}{1\ mol\ Ag} = 20\ g\ Ag$$

Los aniones de las dos cubas no se sufren reacción redox, ya que no pueden oxidarse y lo hacen los iones OH^- procedentes del agua.

10.46. Dados los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas:
$E°$ ($I_2|I^-$) = +0,53 V; $E°$ ($Br_2|Br^-$) = +1,07 V; $E°$ ($Cl_2|Cl^-$) = +1,36 V.
Indique razonadamente:
a) ¿Cuál es la especie química más oxidante entre otras las mencionadas anteriormente?
b) ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse?
c) ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro?
d) ¿Es espontánea la reacción entre el ion cloruro y el bromo molecular?

(Canarias 2009)

a) La especie más oxidante es la que tiene un mayor potencial de reducción, en este caso se trata del Cl_2 ($E°$= 1,36 V).

b) La forma reducida con mayor tendencia a oxidarse es la que tiene un menor potencial de reducción, en este caso se trata del I^- ($E°$ = 0,53 V).

c) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a p y T constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(aq)$	$E° = +1{,}36$ V
oxidación: $2\,I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2\,e^-$	$E° = -(0{,}53$ V)
global: $Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$	$E° = +0{,}83$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow 2\,Br^-(aq) + Cl_2(g)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $Br_2(l) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-(aq)$	$E° = +1{,}07$ V
oxidación: $2\,Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$	$E° = -(1{,}36$ V)
global: $Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow 2\,Br^-(aq) + Cl_2(g)$	$E° = -0{,}29$ V

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea.

10.47. Los potenciales normales de reducción en condiciones estándar de los pares $Cu^{2+}|Cu$, $Pb^{2+}|Pb$ y $Zn^{2+}|Zn$ son, respectivamente, +0,34 V, –0,13 V y –0,76 V.
a) Explique, escribiendo las reacciones correspondientes qué metal/es producen desprendimiento de hidrógeno al ser tratados con un ácido.
b) Haga un esquema y escribe las reacciones de ánodo y cátodo de la pila formada por electrodos de Zn y Pb, así como el potencial de la pila.

(Canarias 2009) (Canarias 2011)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a p y T constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\,H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ $E° = 0{,}00$ V

oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $E° = -(0{,}34$ V)

global: $2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$ $E° = -0{,}34$ V

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea y no se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(s)$ $E° = 0{,}00$ V

oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $E° = -(-0{,}76$ V)

global: $2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$ $E° = +0{,}76$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea y se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

La ecuación química ajustada es:

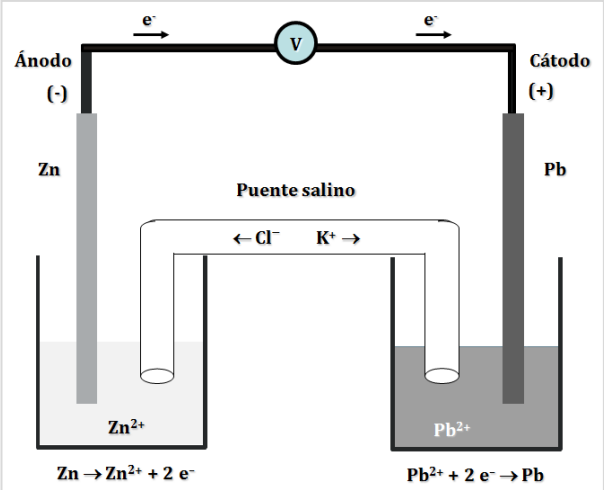
$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

El plomo que al igual que el zinc tiene $E° < 0$ sí que es capaz de producir H_2 a partir de los ácidos de acuerdo con con la siguiente ecuación química ajustada:

$$Pb(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow PbCl_2(aq) + H_2(g)$$

b) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$ y $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo ($Pb^{2+}|Pb$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo ($Zn^{2+}|Zn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida).



La figura muestra un esquema de la pila.

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global son:

$Pb^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Pb(s)$ (reducción)

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ (oxidación)

$Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Pb(s) + Zn^{2+}(aq)$

Pb^{2+} es el oxidante, la especie que se reduce, Zn es el reductor, la especie que se oxida.

Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Zn^{2+}|Zn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Pb^{2+}|Pb$).

La notación de la pila es: $Zn|Zn^{2+}||Pb^{2+}|Pb$.

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo}$$

En este caso:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Pb^{2+}|Pb} - E^{o}_{Zn^{2+}|Zn} =$$
$$= (-0{,}13\ V) - (-0{,}76\ V) = +0{,}63\ V$$

10.48. Los iones cloruro pueden oxidarse hasta cloro por acción de diversas sustancias oxidantes como permanganato de potasio, dicromato de potasio y dióxido de manganeso en medio ácido. Partiendo de iones cloruro que se encuentran en forma de ácido clorhídrico:
a) Establezca las ecuaciones correspondientes a las tres reacciones, ajustadas por el método del ion-electrón.
b) Calcule los litros de cloro, recogidos a 30 °C y 700 mmHg, que se obtienen cuando reaccionan, en condiciones adecuadas, 359 g de $KMnO_4$.
c) Calcule la masa de cristales de sal de cloruro de cromo(III) hexahidrato que se obtendrían cuando se utilizan 100 g de $K_2Cr_2O_7$.

(Castilla y León 2009)

a) La oxidación de los iones cloruro a cloro por medio del permanganato de potasio aparece explicada en el problema propuesta en Canarias 2005.

$$2\ KMnO_4(s) + 16\ HCl(aq) \rightarrow 2\ MnCl_2(aq) + 5\ Cl_2(g) + 8\ H_2O(l) + 2\ KCl(aq)$$

La oxidación de los iones cloruro a cloro por medio del dicromato de potasio aparece explicada en el problema propuesto en Galicia 2001.

$$K_2Cr_2O_7(s) + 14\ HCl(aq) \rightarrow 2\ CrCl_3(aq) + 3\ Cl_2(g) + 7\ H_2O(l) + 2\ KCl(aq)$$

La ecuación iónica correspondiente a la oxidación de los iones cloruro a cloro por medio de dióxido de manganeso es:

$$MnO_2 + Cl^-\ H^+ \rightarrow Mn^{2+}\ 2\ Cl^- + Cl_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{Reducción: } MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$$

$$\text{Oxidación: } 2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$$

La ecuación iónica final es:

$$MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ Cl^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$MnO_2(s) + 4\ HCl(aq) \rightarrow MnCl_2(aq) + Cl_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

b) Relacionando $KMnO_4$ y Cl_2:

$$359\ g\ KMnO_4 \cdot \frac{1\ mol\ KMnO_4}{158{,}1\ g\ KMnO_4} \cdot \frac{5\ mol\ Cl_2}{2\ mol\ KMnO_4} = 5{,}68\ mol\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(5{,}68\ mol\ Cl_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (30\ +\ 273{,}15)\ K}{700\ mmHg} \cdot \frac{760\ mmHg}{1\ atm} = 153\ L\ Cl_2$$

c) Relacionando $K_2Cr_2O_7$ y $CrCl_3$:

$$100\ g\ K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\ mol\ K_2Cr_2O_7}{252{,}2\ g\ K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{2\ mol\ CrCl_3}{1\ mol\ K_2Cr_2O_7} = 0{,}793\ mol\ CrCl_3$$

Como se trata de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$:

$$0{,}793\ \text{mol}\ CrCl_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CrC_3{\cdot}6H_2O}{1\ \text{mol}\ CrCl_3} \cdot \frac{266{,}5\ \text{g}\ CrCl_3{\cdot}6H_2O}{1\ \text{mol}\ CrCl_3{\cdot}6H_2O} = 211\ \text{g}\ CrCl_3{\cdot}6H_2O$$

10.49. El hierro, Fe, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Una muestra de 10 g de hierro impuro se disuelve en ácido en forma de Fe^{2+} obteniéndose 200 mL de disolución. Se valoraron 20 mL de esta disolución con permanganato de potasio, $KMnO_4$, 0,20 M, consumiéndose 14 mL de este último. En la reacción redox que tiene lugar, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+}, y el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}. Calcule el porcentaje de Fe en la muestra original.

(Galicia 2009)

Esta ecuación química correspondiente está ajustada en el problema propuesto en Castilla y León 2001:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

Relacionando la cantidad de $KMnO_4$ consumido con la muestra de Fe^{2+} se obtiene la concentración de esta disolución:

$$\frac{14\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}20\ \text{M}}{20\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}20\ \text{mmol}\ KMnO_4}{1\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}20\ \text{M}} \cdot \frac{5\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mmol}\ KMnO_4} = 0{,}70\ \text{mmol}\ Fe^{2+}\ \text{mL}^{-1}$$

Relacionando la aliquota con toda la disolución, se obtiene que la masa de Fe^{2+} contenido en esta es:

$$200\ \text{mL disolución} \cdot \frac{0{,}70\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{55{,}8\ \text{mg}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Fe^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{g}\ Fe^{2+}}{10^3\ \text{mg}\ Fe^{2+}} = 7{,}8\ \text{g}\ Fe^{2+}$$

Para calcular la riqueza se relaciona la masa de Fe^{2+} con la masa de muestra:

$$\frac{7{,}8\ \text{g}\ Fe^{2+}}{10\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 7{,}8\ \%\ Fe$$

10.50. Para conocer el grado alcohólico de un licor se hace uso de la oxidación del etanol a ácido acético mediante dicromato de potasio. Las dos semirreacciones son:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

$$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4\ H^+ + 6\ e^-$$

De la muestra de licor se toman 5,0 mL y se diluyen con agua hasta 100,0 mL. De la disolución diluida se toman 5,0 mL y en la valoración con una disolución de dicromato de potasio 0,097 M se gastan 14,1 mL.

a) Ajuste la reacción redox.

b) Calcule el grado alcohólico del licor (% g/mL).

c) Si el licor fuera un vino de 13,3 % de etanol, ¿qué volumen de dicromato se gastaría?

(País Vasco 2009)

a) Para ajustar la ecuación química se iguala el número de electrones intercambiados:

$$2\ (Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O)$$

$$3\ (C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4\ H^+ + 6\ e^-)$$

Sumando ambas reacciones y simplificando las especies comunes en ambos miembros se obtiene la ecuación iónica final:

$$2\ Cr_2O_7^{2-} + 3\ C_2H_5OH + 16\ H^+ \rightarrow 4\ Cr^{3+} + 3\ CH_3COOH + 11\ H_2O$$

b) Si se diluyen 5,0 mL de licor hasta un volumen de 100,0 mL se ha realizado una dilución 1:20. Esto deberá ser tenido en cuenta cuando se desee conocer la concentración de la disolución original.

Relacionando el licor con el $Cr_2O_7^{2-}$ se obtiene la concentración molar de C_2H_5OH en la disolución diluida:

$$\frac{14{,}1\ \text{mL}\ Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}097\ \text{M}}{5{,}0\ \text{mL licor diluido}} \cdot \frac{0{,}097\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}{1\ \text{mL}\ Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}097\ \text{M}} \cdot \frac{3\ \text{mmol}\ C_2H_5OH}{2\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}41\ \text{mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el factor de dilución, la concentración de C_2H_5OH en el licor original es:

$$20 \cdot (0{,}41\ \text{mol L}^{-1}) = 8{,}2\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la concentración:

$$\frac{8{,}2\ \text{mmol}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mL licor}} \cdot \frac{46{,}0\ \text{mg}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mmol}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{1\ \text{g}\ C_2H_5OH}{10^3\ \text{mg}\ C_2H_5OH} \cdot 100 = 38\ \%$$

c) Para un vino de 13,3 %, considerando este porcentaje como *p/V*, la concentración molar de C_2H_5OH es:

$$\frac{13{,}3\ \text{g}\ C_2H_5OH}{100\ \text{mL vino}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL vino}}{1\ \text{L vino}} = 2{,}89\ \text{mol L}^{-1}$$

Suponiendo una dilución 1:20, la concentración de C_2H_5OH en el vino diluido es:

$$(2{,}89\ \text{mol L}^{-1})/20 = 0{,}145\ \text{mol L}^{-1}$$

Suponiendo que se valora una alícuota de 5,0 mL, igual que en el apartado anterior, el volumen de disolución de $Cr_2O_7^{2-}$ que se consume es:

$$5{,}0\ \text{mL vino diluido} \cdot \frac{0{,}145\ \text{mmol}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mL vino}} \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}{3\ \text{mmol}\ C_2H_5OH} = 0{,}48\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}$$

$$0{,}48\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}097\ \text{M}}{0{,}097\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}} = 4{,}9\ \text{mL}\ Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}097\ \text{M}$$

10.51. En el año 2006, algunos de los tubos de drenaje, de hierro, situados en la vía rápida del Salnés, se hundieron provocando diversos socavones, debido a que experimentaron un proceso de corrosión. Si los ingenieros que diseñaron esta vía hubieran consultado a un químico este, les podría haber recomendado la utilización de un "ánodo de sacrificio" conectando, mediante un hilo de cobre, los tubos de hierro a una barra de magnesio para evitar la corrosión. Suponiendo que entre ambos metales fluye una corriente eléctrica media de 0,20 A, determine:
a) La masa de Mg que se debe colocar si se quiere que el tubo de hierro no sufra corrosión catódica durante 10 años.
b) Las reacciones que ocurrirán en el ánodo y en el cátodo.
c) ¿Cuál es la razón por la que el magnesio evita la corrosión del hierro?
(Datos. $E°$ (Fe^{2+}|Fe) = –0,44 V; $E°$ (Mg^{2+}|Mg) = –2,363 V).

(Galicia 2009)

a) La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 10 años es:

$$(0{,}20\ \text{A}) \cdot (10\ \text{años}) \cdot \frac{365\ \text{días}}{1\ \text{año}} \cdot \frac{86.400\ \text{s}}{1\ \text{día}} = 6{,}3 \cdot 10^7\ \text{C}$$

La semirreacción de oxidación del magnesio es:

$$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

Relacionando la cantidad de corriente con la cantidad de magnesio:

$$6{,}3 \cdot 10^7\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Mg}}{2\ \text{mol}\ e^-} \cdot \frac{24{,}3\ \text{g Mg}}{1\ \text{mol Mg}} = 7{,}9 \cdot 10^3\ \text{g Mg}$$

b) Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

ánodo (oxidación): $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ e^-$

cátodo (reducción): $O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-(aq)$

c) La corrosión se define como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. En el caso del hierro, la corrosión hace que este se transforme en "orín", óxido de hierro(III) hidratado ($2\ Fe_2O_3 \cdot x\ H_2O$).

El magnesio, cuyo potencial de reducción ($E° = -2{,}43$ V) es menor que el del hierro ($E° = -0{,}44$ V), es más reductor, por este motivo, se oxida más fácilmente en presencia de oxígeno, evitando de esta forma que el hierro se oxide y aparezcan los correspondientes óxidos de hierro. Este procedimiento para proteger al hierro de su corrosión se denomina "protección catódica".

El Mg se comporta como ánodo y el Fe como cátodo pasando así los electrones con facilidad desde el magnesio al hierro. La oxidación del magnesio mantiene reducido al hierro y, por lo tanto, protegido de la corrosión.

10.52. Justifique si es o no posible que el Au(s) se oxide con el aire.
¿Qué debe cumplirse para que un metal se oxide con el aire?
(Datos. $E°$ ($Au^{3+}|Au$) = +1,50 V; $E°$ ($O_2|H_2O$) = +1,23 V).

(Canarias 2010)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Au(s) + O_2(g) \rightarrow Au^{3+}(aq) + H_2O(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $3\,[O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)]$	$E° = +1{,}23$ V
oxidación: $2\,[Au(s) \rightarrow Au^{3+}(aq) + 3\,e^-]$	$E° = -1{,}50$ V
global: $3\,O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 2\,Au(s) \rightarrow 2\,Au^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	$E° = -0{,}27$ V

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea. Por lo tanto, para que un metal sea oxidado por el aire (O_2) es necesario que su potencial de reducción sea menor que el que posee el par $O_2|H_2O$ ($E° = 1{,}23$ V).

10.53. Conociendo los potenciales de reducción de los halógenos:
a) Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas.
a1) Oxidación del ion bromuro por yodo.
a2) Reducción del cloro por ion bromuro.
a3) Oxidación del ion yoduro por cloro.
a4) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.
(Datos. $E°$ ($F_2|F^-$) = +2,85 V; $E°$ ($Cl_2|Cl^-$) = +1,36 V; $E°$ ($I_2|I^-$) = +0,53 V; $E°$ ($Br_2|Br^-$) = +1,07 V).

(Canarias 2010)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

a1) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$I_2(s) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,I^-(aq) + Br_2(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $I_2(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-\,(aq)$	$E° = +0{,}53$ V
oxidación: $2\,Br^-(aq) \rightarrow Br_2(l) + 2\,e^-$	$E° = -1{,}07$ V
global: $I_2(s) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,I^-(aq) + Br_2(l)$	$E° = -0{,}54$ V

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea.

a2) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq)$ $\quad E° = +1{,}36\ V$

oxidación: $2\ Br^-(aq) \rightarrow Br_2(l) + 2\ e^-$ $\quad E° = -1{,}07\ V$

global: $Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$ $\quad E° = +0{,}29\ V$

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

a3) Este apartado aparece resuelto en Canarias 2009.

a4) De las especies propuestas, la más oxidante es la que tiene un mayor potencial de reducción, en este caso se trata del F_2 ($E° = 2{,}85\ V$); y la más reductora (con mayor tendencia a oxidarse) es la que tiene un menor potencial de reducción, en este caso se trata del I^- ($E° = +0{,}53\ V$).

10.54. El zinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a zinc(II).
a) ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 700 mmHg y 77 °C se desprenderá si se disuelven completamente 0,50 mol de zinc?
b) Si se realiza la electrólisis de una disolución de zinc(II) aplicando una intensidad de 1,5 A durante 2,0 h y se depositan 3,66 g de metal, calcule la masa atómica del zinc.

(Canarias 2010)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre H^+ y Zn es:

$$Zn(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Relacionando Zn y H_2:

$$0{,}50\ mol\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Zn} = 0{,}50\ mol\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}50\ mol\ H_2) \cdot (0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (77 + 273{,}15)\ K}{700\ mmHg} \cdot \frac{760\ mmHg}{1\ atm} = 16\ L\ H_2$$

b) En el cátodo de la celda se produce la reducción del Zn^{2+}:

$$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Zn(s)$$

La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$(1{,}5\ A) \cdot (2{,}0\ h) \cdot \frac{3.600\ s}{1\ h} = 1{,}1 \cdot 10^4\ C$$

Relacionando la masa que se deposita en el cátodo con la cantidad de corriente que circula por la cuba se obtiene la masa molar del Zn:

$$\frac{3{,}66\ g\ Zn}{1{,}1 \cdot 10^4\ C} \cdot \frac{96.485\ C}{1\ mol\ e^-} \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Zn} = 65{,}2\ g\ mol^{-1}$$

10.55. El oro se puede extraer a partir de minerales que lo contengan, mediante un proceso de trituración y tratamiento con NaCN y aireación. De esta forma se obtiene una disolución que contiene el complejo $[Au(CN)_2]^-$ en equilibrio con Au^+.

$$Au^+ + 2\ NaCN \leftrightarrows [Au(CN)_2]^- + 2\ Na^+$$

Como en la naturaleza, el oro está acompañado con plata, en la disolución anterior se forma también un complejo de plata de acuerdo con la reacción:

$$Ag^+ + 2\ NaCN \leftrightarrows [Ag(CN)_2]^- + 2\ Na^+$$

a) ¿Qué concentración de NaCN se requiere para mantener el 99 % del oro disuelto en forma de complejo $[Au(CN)_2]^-$, teniendo en cuenta que la constante de equilibrio para la formación del complejo es $4{,}00\cdot10^{28}$?

b) 500 L de una disolución que es 0,010 M de $[Au(CN)_2]^-$ y 0,0030 M de $[Ag(CN)_2]^-$, se evapora hasta un tercio de su volumen original y se trata con 40 g de Zn produciéndose las siguientes reacciones:

$$2\ [Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Au$$

$$2\ [Ag(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Ag$$

Calcule las concentraciones de los complejos de oro y plata cuando se ha consumido la totalidad del Zn.

(Datos. $E°$ ($Ag^+|Ag$) = +0,7991 V; $E°$ ($Au^+|Au$) = +1,68 V; $E°$ ($Zn^{2+}|Zn$) = –0,7628 V).

(Galicia 2010)

a) El equilibrio a estudiar es:

$$Au^+(aq) + 2\ CN^-(aq) \leftrightarrows [Au(CN)_2]^-\ (aq)$$

Llamando a y b, respectivamente, a las concentraciones iniciales de Au^+ y NaCN la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	Au^+	CN^-	$[Au(CN)_2]^-$
$c_{inicial}$	a	b	—
$c_{transformado}$	x	$2x$	—
$c_{formado}$	—	—	x
$c_{equilibrio}$	$a - x$	$b - 2x$	x

Si se desea que el 99 % del Au disuelto esté en forma de complejo:

$$[Au(CN)_2]^- = x = 0{,}99\ a \qquad \longrightarrow \qquad (a - x) = 0{,}01\ a$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_f = \frac{[Au(CN)_2]^-}{[Au^+]\ [CN^-]^2}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de b:

$$4{,}00\cdot10^{28} = \frac{0{,}99\ a}{(a - x)\cdot(b - 2x)^2}$$

$$4{,}00\cdot10^{28} = \frac{0{,}99\ a}{(0{,}01\ a)\cdot(b - 2\cdot 0{,}99\ a)^2} \quad \rightarrow \quad (b - 1{,}98\ a) = 4{,}98\cdot10^{-14} \approx 0 \quad \rightarrow \quad b = 1{,}98\ a$$

$$[NaCN] = 1{,}98\ [Au^+]\ M$$

b) Los moles iniciales de cada especie son:

$$500\ L\ disolución \cdot \frac{0{,}010\ mol\ [Au(CN)_2]^-}{L\ disolución} = 5{,}0\ mol\ [Au(CN)_2]^-$$

$$500\ L\ disolución \cdot \frac{0{,}0030\ mol\ [Ag(CN)_2]^-}{L\ disolución} = 1{,}5\ mol\ [Ag(CN)_2]^-$$

$$40\ g\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{65{,}4\ g\ Zn} = 0{,}61\ mol\ Zn$$

De acuerdo con los potenciales de reducción propuestos, el mayor valor lo tiene Au^+/Au ($E° = +1{,}68$ V), lo que quiere decir que el ion Au^+ es la especie más oxidante, por lo que es la que más fácilmente se reduce, hasta que se consuma todo el Zn, mientras que el ion Ag^+ permanece inalterado.

La cantidad de Au^+ que se reduce es:

$$0{,}61 \text{ mol Zn} \cdot \frac{2 \text{ mol } [Au(CN)_2]^-}{1 \text{ mol Zn}} = 1{,}2 \text{ mol } [Au(CN)_2]^-$$

La cantidad de este ion que queda en disolución es:

$$5{,}0 \text{ mol } [Au(CN)_2]^- \text{ (inicial)} - 1{,}2 \text{ mol } [Au(CN)_2]^- \text{ (reducido)} = 3{,}8 \text{ mol } [Au(CN)_2]^- \text{ (disolución)}$$

Teniendo en cuenta que el volumen se reduce hasta la tercera parte, las concentraciones de los iones complejos de oro y plata en disolución se hacen el triple:

$$\frac{3{,}78 \text{ mol } [Au(CN)_2]^-}{(500/3) \text{ L disolución}} = 0{,}023 \text{ M}$$

$$\frac{1{,}5 \text{ mol } [Ag(CN)_2]^-}{(500/3) \text{ L disolución}} = 9{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

10.56. Dada la siguiente tabla de potenciales de reducción:
Señale justificando la respuesta:
a) La especie oxidante más fuerte.
b) La especie más reductora.
c) Un catión que pueda ser oxidante y reductor.
d) Un anión que pueda ser oxidante y reductor.
e) Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea.
f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea.
(Canarias 2011)

Par redox	$E°$ (V)
$Cl_2\|Cl^-$	+1,35
$ClO_4^-\|ClO_3^-$	+1,19
$ClO_3^-\|ClO_2^-$	+1,16
$Cu^{2+}\|Cu$	+0,35
$SO_3^{2-}\|S^{2-}$	+0,23
$SO_4^{2-}\|S^{2-}$	+0,15
$Sn^{4+}\|Sn^{2+}$	+0,15
$Sn^{2+}\|Sn$	−0,14

a) De las especies propuestas, la más oxidante es la que tiene el mayor potencial de reducción, en este caso se trata del Cl_2 ($E° = +1{,}35$ V).

b) De las especies propuestas, la más reductora es la que tiene el menor potencial de reducción, en este caso se trata del Sn ($E° = -0{,}14$ V).

c) De las especies propuestas, un catión que pueda comportarse como oxidante y reductor es Sn^{2+} ya que puede experimentar las dos semirreacciones:

Reducción: $Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$

Oxidación: $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+} + 2\,e^-$

d) De las especies propuestas, un anión que pueda comportarse como oxidante y reductor es ClO_3^- ya que puede experimentar las dos semirreacciones:

Reducción: $ClO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow ClO_2^- + H_2O$

Oxidación: $ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^-$

e) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a p y T constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea es:

$$ClO_4^- + Sn^{2+} \rightarrow ClO_3^- + Sn^{4+}$$

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$ $E° = +1{,}19$ V

oxidación: $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$ $E° = -0{,}15$ V

global: $ClO_4^- + 2\,H^+ + Sn^{2+} \rightarrow ClO_3^- + H_2O + Sn^{4+}$ $E° = +1{,}04$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea es:

$Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Cu + Sn^{4+}$

Las semirreacciones de la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$ $E° = +0{,}35$ V

oxidación: $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$ $E° = -0{,}15$ V

global: $Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Cu + Sn^{4+}$ $E° = +0{,}20$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea.

10.57. El aluminio se obtiene por electrólisis de su óxido, Al_2O_3, fundido. El cátodo es un electrodo de aluminio y el ánodo un electrodo de carbón (grafito), que se consume durante el proceso. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:

reacción anódica: $C(s) + 2\,O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 4\,e^-$

reacción catódica: $Al^{3+}(l) + 3\,e^- \rightarrow Al(s)$

a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para obtener 10 kg de aluminio?

b) ¿Cuánto pesa el grafito consumido para obtener los 10 kg de aluminio?

(Canarias 2012)

a) Relacionando Al con carga eléctrica:

$$10\text{ kg Al} \cdot \frac{10^3\text{ g Al}}{1\text{ kg Al}} \cdot \frac{1\text{ mol Al}}{27{,}0\text{ g Al}} \cdot \frac{3\text{ mol e}^-}{1\text{ mol Al}} \cdot \frac{96.485\text{ C}}{1\text{ mol e}^-} = 1{,}1 \cdot 10^8\text{ C}$$

b) Sumando las semirreacciones propuestas se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global:

$3\,[C(s) + 2\,O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 4\,e^-]$

$4\,[Al^{3+}(l) + 3\,e^- \rightarrow Al(s)]$

$3\,C(s) + 2\,Al_2O_3(l) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,Al(s)$

Relacionando Al con C (grafito):

$$10\text{ kg Al} \cdot \frac{10^3\text{ g Al}}{1\text{ kg Al}} \cdot \frac{1\text{ mol Al}}{27{,}0\text{ g Al}} \cdot \frac{3\text{ mol C}}{4\text{ mol Al}} \cdot \frac{12{,}0\text{ g C}}{1\text{ mol C}} \cdot \frac{1\text{ kg C}}{10^3\text{ g C}} = 3{,}3\text{ kg C (grafito)}$$

10.58. Se construye una pila voltaica usando disoluciones de $NaHSO_4$, H_2SO_3 y $MnSO_4$ con electrodos adecuados, donde las semirreacciones más relevantes vienen dadas por:

$HSO_4^-(aq) + 3\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$ $\quad E° = +0{,}17$ V

$Mn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Mn(s)$ $\quad E° = -1{,}18$ V

a) Dibuje un esquema de la pila , que sea operativa, donde:

a1) Se identifique el contenido de cada semipila.

a2) Se sugiera una sustancia para usarla como electrodo en la semipila $HSO_4^-(aq)|H_2SO_3(aq)$.

a3) Se indique cuál es el ánodo y cuál es el cátodo.

a4) Se muestre la dirección de flujo de los electrones en el circuito externo.

a5) Se muestre la dirección de movimiento de los cationes en el puente salino.

b) Escriba la reacción global en la pila y calcule el potencial de la misma en condiciones estándar.

c) Calcule el potencial de la pila si las disoluciones de las dos semipilas se preparan a pH = 1.

d) Prediga el efecto cualitativo que se produciría en el potencial de la pila si se añade $Ba(NO_3)_2$ en las dos semipilas, justificando la respuesta.

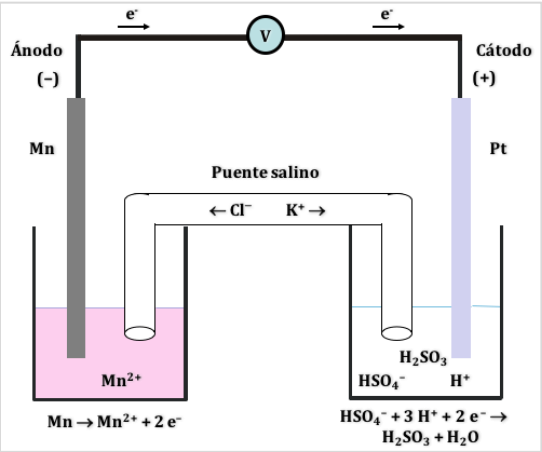
(Datos. (K_s ($BaSO_3$) = $8{,}3\cdot10^{-7}$; (K_s ($BaSO_4$) = $1{,}2\cdot10^{-10}$).

(País Vasco 2013)

a-b) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a p y T constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila es el polo positivo ($HSO_4^-|H_2SO_3$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda es el polo negativo ($Mn^{2+}|Mn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida).

La siguiente figura muestra un esquema de esta pila:



HSO_4^- es el oxidante, la especie que se reduce y Mn es el reductor, la especie que se oxida.

Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, por tanto, desde el ánodo de Mn ($Mn^{2+}|Mn$) hacia el cátodo de Pt ($HSO_4^-|H_2SO_3$).

La disolución que forma el puente salino es un electrólito fuerte, KCl, que se encuentra totalmente disociado en iones. Los cationes K^+ van hacia el cátodo, y que los aniones Cl^- se dirigen hacía el ánodo.

Las semirreacciones en cada semipila y la reacción global son:

cátodo (reducción): $HSO_4^-(aq) + 3\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$

ánodo (oxidación): $Mn^{2+}(aq) \rightarrow Mn(s) + 2\,e^-$

global: $HSO_4^-(aq) + 3\,H^+(aq) + Mn^{2+}(aq) \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l) + Mn(s)$

El potencial de la pila en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$$

En este caso:

$$E^o_{pila} = E^o_{HSO_4^-|H_2SO_3} - E^o_{Mn^{2+}|Mn} = (0{,}17\text{ V}) - (-1{,}18\text{ V}) = +1{,}35\text{ V}$$

c) La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} \log Q$$

La expresión de Q es:

$$Q = \frac{[H_2SO_3][Mn^{2+}]}{[HSO_4^-]\,[H^+]^3}$$

Si el pH = 1, de acuerdo con el concepto de pH:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-1}\ M.$$

Como $[H_2SO_3] = [HSO_4^-] = [Mn^{2+}]$, el valor del potencial de la pila en estas condiciones es:

$$E = (1{,}35\ V) - \frac{0{,}0592}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{(10^{-1})^3}\right) = +1{,}26\ V$$

d) Si se añade $Ba(NO_3)_2$ a ambas semipilas, esta sustancia que en disolución acuosa se encuentra disociada de acuerdo con la ecuación:

$$Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$$

La presencia del ion Ba^{2+} hace que en el cátodo se produzca la precipitación de $BaSO_3$ y $BaSO_4$ de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Ba^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_3(s)$$

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}\ (aq) \rightarrow BaSO_4(s)$$

El $BaSO_4(s)$ se forma más fácilmente, por tener un valor de K_s menor, esto motiva que el valor de $[SO_4^{2-}]$ disminuya y, por tanto, también lo haga el valor de E.

La adición de $Ba(NO_3)_2$ a la otra semipila no produce ningún efecto.

e) El aumento del tamaño del ánodo de Mn no produce ningún efecto en el potencial mientras no cambie el valor de $[Mn^{2+}]$ en esa semipila.

10.59. Calcule cuántos moles de cloro gas se producen en la electrólisis de una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio si se utiliza una corriente de 2,0 A durante 8,0 h.

(Canarias 2013)

El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$

En el ánodo se produce la oxidación de los iones Cl^-:

$$2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$$

La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$(2{,}0\ A) \cdot (8{,}0\ h) \cdot \frac{3.600\ s}{1\ h} = 5{,}8 \cdot 10^4\ C$$

Relacionando la cantidad de corriente con la de Cl_2:

$$5{,}8 \cdot 10^4\ C \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} \cdot \frac{1\ mol\ Cl_2}{2\ mol\ e^-} = 0{,}30\ mol\ Cl_2$$

10.60. El dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, en medio ácido, oxida a los iones cloruro hasta cloro molecular, reduciéndose a cromo(III).
a) Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.
b) Calcule cuántos litros de cloro, medido a 20 °C y 1,5 atm se pueden obtener si 20 mL de dicromato de potasio 0,20 M reaccionan con un exceso de cloruro de potasio en medio ácido.

(Canarias 2013)

a) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Cl^- + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,Cl_2 + 7\,H_2O$$

b) Relacionando $K_2Cr_2O_7$ con Cl_2:

$$20\text{ mL } K_2Cr_2O_7\ 0{,}20\text{ M} \cdot \frac{1\text{ L } K_2Cr_2O_7\ 0{,}20\text{ M}}{10^3\text{ mL } K_2Cr_2O_7\ 0{,}20\text{ M}} \cdot \frac{0{,}20\text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1\text{ L } K_2Cr_2O_7\ 0{,}20\text{ M}} \cdot \frac{3\text{ mol } Cl_2}{1\text{ mol } K_2Cr_2O_7} = 0{,}012\text{ mol } Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}012\text{ mol } Cl_2) \cdot (0{,}082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\text{ K}}{1{,}5\text{ atm}} = 0{,}19\text{ L } Cl_2$$

10.61. Un procedimiento para conocer el grado alcohólico de un licor consiste en oxidar el etanol que contiene a ácido acético mediante dicromato de potasio en exceso, y valorar el exceso de dicromato añadido con una disolución de Fe(II).
En el laboratorio de calidad de una destilería de patxaran, el químico debe determinar el grado alcohólico de un licor desconocido. Para ello, y siguiendo el procedimiento, toma 5,0 mL de la muestra de licor problema y los diluye hasta 50,0 mL con agua y ácido sulfúrico. De la disolución diluida, toma 10,0 mL, a los que añade 50,0 mL de una disolución de dicromato de potasio 0,088 M. Finalmente, consume 18,0 mL de la disolución de Fe^{2+} 0,13 M para valorar el exceso de dicromato.
a) Indique las semirreacciones para los dos procesos redox implicados.
b) Escriba y ajuste las reacciones involucradas en el proceso.
c) Determine el grado alcohólico del licor (en %, g de etanol por cada 100 mL de licor).

(País Vasco 2014)

a-b) En la reacción entre etanol y dicromato:

$$2\,(Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O)$$

$$3\,(C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4\,H^+ + 6\,e^-)$$

Sumando ambas reacciones y simplificando las especies comunes en ambos miembros se obtiene la ecuación iónica final:

$$2\,Cr_2O_7^{2-} + 3\,C_2H_5OH + 16\,H^+ \rightarrow 4\,Cr^{3+} + 3\,CH_3COOH + 11\,H_2O$$

En la reacción entre dicromato y Fe(II):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

$$6\,(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$$

Sumando ambas reacciones se obtiene la ecuación iónica final:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

c) Si se diluyen 5,0 mL de licor hasta un volumen de 50,0 mL se ha realizado una dilución 1:10. Esto deberá ser tenido en cuenta cuando se desee conocer la cocentración de la disolución original.

La cantidad de $Cr_2O_7^{2-}$ utilizado en el proceso global es:

$$50{,}0\text{ mL } Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}0880\text{ M} \cdot \frac{0{,}0880\text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}}{1\text{ mL } Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}0880\text{ M}} = 4{,}40\text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}$$

La cantidad de $Cr_2O_7^{2-}$ consumido en la reacción con Fe^{2+} es:

$$18{,}0\ \text{mL Fe}^{2+}\ 0{,}130\ \text{M} \cdot \frac{0{,}130\ \text{mmol Fe}^{2+}}{1\ \text{mL Fe}^{2+}\ 0{,}130\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6\ \text{mmol Fe}^{2+}} = 0{,}390\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Realizando un balance de $Cr_2O_7^{2-}$ se obtienen la cantidad consumida en la reacción con C_2H_5OH:

$$4{,}40\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}\ \text{(total)} - 0{,}390\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}\ \text{(con Fe}^{2+}\text{)} = 4{,}01\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}\ \text{(con C}_2\text{H}_5\text{OH)}$$

Relacionando $Cr_2O_7^{2-}$ con C_2H_5OH se obtiene la concentración de este en el licor diluido:

$$\frac{4{,}01\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{10{,}0\ \text{mL licor diluido}} \cdot \frac{3\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{2\ \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0{,}602\ \text{mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el factor de dilución, la concentración C_2H_5OH en el licor original es:

$$10 \cdot (0{,}602\ \text{mol L}^{-1}) = 6{,}02\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la concentración:

$$\frac{6{,}02\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\ \text{mL licor}} \cdot \frac{46{,}0\ \text{mg C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\ \text{mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{10^3\ \text{mg C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 100 = 27{,}7\ \%$$

(Problema similar al propuesto en País Vasco 2009).

10.62. El cloro es un gas muy utilizado en la industria química, por ejemplo, como blanqueador de papel o para obtener artículos de limpieza. En el laboratorio se puede obtener según la reacción:

$$\text{MnO}_2\text{(s)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{MnCl}_2\text{(aq)} + \text{Cl}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Si se dispone de ácido clorhídrico 5,0 M y óxido de manganeso(IV):
a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
b) Calcule el volumen de de la disolución de ácido clorhídrico y la masa mínima de óxido de manganeso(IV) que se necesita para obtener 42,6 g de cloro.

(Castilla-La Mancha 2016)

La ecuación iónica correspondiente a la oxidación de los iones cloruro a cloro por medio de dióxido de manganeso es:

$$\text{MnO}_2 + \text{Cl}^- \text{ H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}\ 2\ \text{Cl}^- + \text{Cl}_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: MnO}_2 + 4\ \text{H}^+ + 2\ \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\ \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{oxidación: } 2\ \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\ \text{e}^-$$

La ecuación iónica final es:

$$\text{MnO}_2 + 4\ \text{H}^+ + 2\ \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\ \text{H}_2\text{O}$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ Cl^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$\text{MnO}_2\text{(s)} + 4\ \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{MnCl}_2\text{(aq)} + \text{Cl}_2\text{(g)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

b) Relacionando Cl_2 y HCl 5,0 M:

$$42{,}6\ \text{g Cl}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}_2}{71{,}0\ \text{g Cl}_2} \cdot \frac{4\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol Cl}_2} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 5,0 M}}{5{,}0\ \text{mol HCl}} = 0{,}48\ \text{L HCl 5,0 M}$$

10.63. El I_2O_5 oxida al CO, gas muy tóxico, a dióxido de carbono en ausencia de agua, reduciéndose él a I_2.
a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.
b) Calcule los gramos de I_2O_5 necesarios para oxidar 10,0 L de CO se encuentran a 75 °C y 700 mmHg.

(Córdoba 2018)

a) La ecuación química a ajustar es:

$$\text{I}_2\text{O}_5\text{(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{I}_2\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $I_2O_5 + 10\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow I_2 + 5\ H_2O$

oxidación: $5\ (CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$I_2O_5(s) + 5\ CO(g) \rightarrow I_2(s) + 5\ CO_2(g)$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de gas es:

$$n = \frac{700\ \text{mmHg} \cdot (10{,}0\ \text{L CO})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (75 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}323\ \text{mol CO}$$

Relacionando CO e I_2O_5:

$$0{,}323\ \text{mol CO} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ I_2O_5}{5\ \text{mol CO}} \cdot \frac{333{,}8\ \text{g}\ I_2O_5}{1\ \text{mol}\ I_2O_5} = 21{,}5\ \text{g}\ I_2O_5$$

10.64. Se puede afirmar que toda la costa gallega se hallaba salpicada de naranjales. En ocasiones estas plantaciones y sus tratos debieron alcanzar dimensiones considerables, tanta como para que los párrocos exigiesen judicialmente la satisfacción del diezmo en la ría de Vigo.
Uno de los principales méritos nutritivos de esta fruta y, por tanto, del zumo de naranja, es el elevado contenido en vitamina C, soluble en agua, que apenas se acumula en el organismo, lo que implica que debe ser ingerida diariamente, de modo que la Cantidad Diaria Recomendada (CDR) de vitamina C es de 60 mg. Para determinar el contenido de vitamina C de un zumo de naranja se realiza una valoración por yodometría. La vitamina C (ácido ascórbico) tratada con una disolución de yodo da lugar al ácido deshidroascórbico.
a) Se valora el exceso de yodo por retroceso con una disolución de tiosulfato de sodio. La reacción que se produce en la yodometría es entre ion tiosulfato y yodo para dar ion tetrationato e ion yoduro.

$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$

Ajuste la reacción e indique la semirreacción de oxidación y la de reducción.
b) La valoración yodimétrica implica el uso de una solución patrón de triyoduro al ser el yodo insoluble por lo que se añade un exceso de yoduro de potasio a la disolución, con lo que se forma el ion triyoduro que es fácilmente soluble. Calcule las cantidades de yoduro y yodato de potasio para conseguir una disolución de 100 mL (0,0500 M) de triyoduro conociendo las siguientes reacciones:

$KIO_3 + KI + HCl \rightarrow KCl + I_2 + H_2O$

$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$

Ajuste reacción por el método ion-electrón.
c) Calcule la cantidad de yodo que se deposita en la cuba cuando se realiza una electrólisis de yoduro de potasio durante 20 min con una corriente de intensidad 1,5 A.
d) Calcule ΔG para la formación de yodo sabiendo que $E°\ (I_2|I^-) = 0{,}535$ V y $E°\ (H_2O|H_2) = -0{,}420$ V.

(Galicia 2018)

a) El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción entre el tiosulfato de sodio y el yodo es:

$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$

reducción: $I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$

oxidación: $2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$ y $6\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$2\ Na_2S_2O_3(aq) + I_2(s) \rightarrow Na_2S_4O_6(aq) + 2\ NaI(aq)$

b) Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow ½\ I_2 + 3\ H_2O$

oxidación: $5\ (I^- \rightarrow ½\ I_2 + e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$ y $6\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

Para calcular las cantidades yodato de potasio y el yoduro de potasio necesarias para formar ion triyoduro se escribe la ecuación química global sumando la ecuación entre estas sustancias para producir yodo y la correspondiente entre yodo y el yoduro de potasio para formar ion triyoduro:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

$$3\ I_2 + 3\ KI \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+$$

La ecuación resultante de ambas es:

$$KIO_3 + 8\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+ + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

La cantidad de triyoduro que se necesita es:

$$100\ \text{mL}\ I_3^-\ 0{,}0500\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0500\ \text{mmol}\ I_3^-}{1\ \text{mL}\ I_3^-\ 0{,}0500\ \text{M}} = 5{,}00\ \text{mmol}\ I_3^-$$

Relacionando triyoduro con yodato y yoduro de potasio:

$$5{,}00\ \text{mmol}\ I_3^- \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ KIO_3}{3\ \text{mmol}\ I_3^-} \cdot \frac{214{,}1\ \text{mg}\ KIO_3}{1\ \text{mol}\ KIO_3} \cdot \frac{1\ \text{g}\ KIO_3}{10^3\ \text{mg}\ KIO_3} = 0{,}357\ \text{g}\ KIO_3$$

$$5{,}00\ \text{mmol}\ I_3^- \cdot \frac{8\ \text{mmol}\ KI}{3\ \text{mmol}\ I_3^-} \cdot \frac{166{,}1\ \text{mg}\ KI}{1\ \text{mmol}\ KI} \cdot \frac{1\ \text{g}\ KI}{10^3\ \text{mg}\ KI} = 2{,}21\ \text{g}\ KI$$

c) El KI en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$KI(aq) \rightarrow I^-(aq) + K^+(aq)$$

También se tiene la ionización del agua:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con los potenciales suministrados, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$ $\quad E° = -0{,}420\ \text{V}$

ánodo (oxidación): $2\ I^-(aq) \rightarrow I_2(g) + 2\ e^-$ $\quad E° = +0{,}535\ \text{V}$

El potencial de la reacción se calcula con la expresión:

$$E^o = E^o_{\text{cátodo}} - E^o_{\text{ánodo}} = (-0{,}420\ \text{V}) - (0{,}535\ \text{V}) = -0{,}955\ \text{V}$$

Relacionando la cantidad de corriente que pasa por la cuba con la de I_2 depositado:

$$(1{,}5\ \text{A}) \cdot (20\ \text{min}) \cdot \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} \cdot \frac{1\ \text{C}}{1\ \text{A s}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ I_2}{2\ \text{mol}\ e^-} \cdot \frac{253{,}8\ \text{g}\ I_2}{1\ \text{mol}\ I_2} = 2{,}4\ \text{g}\ I_2$$

d) La relación entre la energía de Gibbs, $\Delta G°$, y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión:

$$\Delta G° = -nFE°$$

El valor de $\Delta G°$ es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (-0{,}955\ \text{V}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 94{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(El apartado b) ha sido propuesto en Valencia 2011 con un volumen de disolución diferente).

10.65. El peróxido de hidrógeno (también conocido comúnmente como agua oxigenada) es un compuesto muy inestable, que se va descomponiendo lentamente con el tiempo en agua y oxígeno. Por esa razón, es necesario valorar las disoluciones de peróxido de hidrógeno que se preparan si se quiere conocer su concentración con precisión. El peróxido de hidrógeno es un agente utilizado en una gran variedad de aplicaciones, principalmente en procesos de blanqueo o como desinfectante.
Se ha preparado en el laboratorio una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno diluyendo 4,00 g del producto comercial (con un 50,0 % en peso de peróxido de hidrógeno) en agua desmineralizada, hasta obtener un litro de disolución. Para valorar esta disolución, se emplea una disolución acuosa de permanganato de potasio, que se ha preparado pesando 3,125 g de permanganato de potasio con un 96,0 % de pureza y enrasando con agua desmineralizada hasta completar 1 L en un matraz aforado.
a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar si se acidifica la disolución de peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico diluido y se hace reaccionar con la disolución de permanganato de potasio, y ajuste la reacción redox completa.
b) Si se toman 20,0 mL de la disolución de peróxido de hidrógeno preparada, y se acidifican, en este caso con ácido clorhídrico, ¿qué volumen de disolución de permanganato de potasio se requerirá para valorarla?
c) La fuerza oxidante del agua oxigenada se expresa como el volumen en litros de oxígeno gas en condiciones normales que se pueden generar por cada litro de disolución líquida de peróxido de hidrógeno cuando se descompone en agua y oxígeno, y se mide en "volúmenes". De acuerdo con esto, ¿cuántos serán los volúmenes de fuerza oxidante de la disolución de agua oxigenada preparada?
d) La entalpía de la reacción de descomposición del agua oxigenada para producir oxígeno gaseoso se sabe que es de –98,2 kJ mol^{-1}. Calcule el cambio de temperatura (subida o bajada) que se produciría en un litro de la disolución de peróxido de hidrógeno si se descompusiera completamente, en un recipiente adiabático, y determine la temperatura final si inicialmente la disolución está a 25,0 °C. Suponga que la densidad de la disolución es la misma que la del agua líquida, y que el calor específico de la disolución es de 4,18 kJ kg^{-1} K^{-1}.

(País Vasco 2018)

a) La ecuación molecular correspondiente a la reacción entre H_2O_2 y $KMnO_4$ en medio ácido es:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2$$

La ecuación iónica es:

$$K^+\ MnO_4^- + H_2O_2 + 2\ H^+\ SO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}\ SO_4^{2-} + O_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } 2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$$

$$\text{oxidación: } 5\ (H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-)$$

La ecuación global es:

$$2\ MnO_4^- + 6\ H^+ + 5\ H_2O_2 \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($3\ SO_4^{2-}$ y $2\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2O_2 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ O_2 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

b) La concentración molar de la disolución de $KMnO_4$ es:

$$\frac{3{,}125\ \text{g}\ KMnO_4\ 96{,}0\ \%}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{96{,}0\ \text{g}\ KMnO_4}{100\ \text{g}\ KMnO_4\ 96{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ KMnO_4}{158{,}0\ \text{g}\ KMnO_4} = 0{,}0190\ \text{M}$$

La concentración molar de la disolución de H_2O_2 es:

$$\frac{4{,}00\ \text{g}\ H_2O_2\ 50{,}0\ \%}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{50{,}0\ \text{g}\ H_2O_2}{100\ \text{g}\ H_2O_2\ 50{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O_2}{34{,}0\ \text{g}\ H_2O_2} = 0{,}0588\ \text{M}$$

Relacionando $KMnO_4$ y H_2O_2:

$$20{,}0\ \text{mL}\ H_2O_2\ 0{,}0588\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0588\ \text{mmol}\ H_2O_2}{1\ \text{mL}\ H_2O_2\ 0{,}0588\ \text{M}} \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ KMnO_4}{5\ \text{mmol}\ H_2O_2} = 0{,}470\ \text{mmol}\ KMnO_4$$

$$0{,}470\ \text{mmol}\ KMnO_4 \cdot \frac{1\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}0190\ \text{M}}{0{,}0190\ \text{mmol}\ KMnO_4} = 24{,}7\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}0190\ \text{M}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de descomposición del H_2O_2 es:

$$2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

A partir de la concentración molar de la disolución de H_2O_2 se obtiene su concentración en volúmenes:

$$\frac{0{,}0588\ \text{mol}\ H_2O_2}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{mol}\ H_2O_2} \cdot \frac{22{,}4\ \text{L}\ O_2}{1\ \text{mol}\ O_2} = 0{,}659\ \text{vol}$$

d) Teniendo en cuenta que el recipiente se comporta como un calorímetro y aceptando que este es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{dis}} + Q_{\text{r}} = 0$$

donde:

Q_{dis} = calor absorbido por la disolución para pasar de 25,0 °C a T °C

Q_{r} = calor cedido por el H_2O_2 al descomponerse

$$m_{\text{dis}}\ C_{\text{dis}}\ (T - T_{\text{dis}}) + n_{H_2O_2}\ \Delta_r H^\circ = 0$$

Suponiendo que la densidad de la disolución y del agua líquida es 1,00 kg L^{-1} y considerando que las variaciones de temperatura en °C y K son iguales, el calor absorbido por la disolución:

$$Q_{\text{dis}} = 1{,}00\ \text{L dis} \cdot \frac{1{,}00\ \text{kg dis}}{1\ \text{L dis}} \cdot (4{,}18\ \text{kJ kg}^{-1}\ {}^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (T - 25{,}0)\ {}^\circ\text{C} = 4{,}18 \cdot (T - 25{,}0)\ \text{kJ}$$

$$Q_{\text{r}} = 1{,}00\ \text{L dis} \cdot \frac{0{,}0588\ \text{mol}\ H_2O_2}{1\ \text{L dis}} \cdot \frac{-98{,}2\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ H_2O_2} = -5{,}77\ \text{kJ}$$

Se obtiene:

$$4{,}18 \cdot (T - 25{,}0)\ \text{kJ} + (-5{,}77\ \text{kJ}) = 0 \quad \rightarrow \quad T = 26{,}4\ {}^\circ\text{C}$$

10.67. El cobre tiene múltiples funciones dentro de los teléfonos inteligentes (smartphones) como conector y conductor eléctrico. El cobre metálico reacciona con el ácido nítrico formándose nitrato de cobre(II) y agua por medio de la siguiente reacción:

$$Cu(s) + HNO_3(aq) \rightarrow NO_2(g) + Cu(NO_3)_2(aq) + H_2O(l)$$

Ajuste la reacción por el método del ion-electrón e indique la cantidad, en mL, de la disolución de ácido comercial del 58 % en masa y densidad 1,356 g cm^{-3} necesario para diluir los aproximadamente 9,00 g de cobre que contiene un smartphone.

(Galicia 2019)

La ecuación química a ajustar es:

$$HNO_3(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + NO_2(g) + H_2O(l)$$

La ecuación iónica es:

$$H^+\ NO_3^- + Cu \rightarrow Cu^{2+}\ 2\ NO_3^- + NO_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O)$

oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$

La ecuación global es:

$$2\ NO_3^- + 4\ H^+ + Cu \rightarrow 2\ NO_2 + 2\ H_2O + Cu^{2+}$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$4\ HNO_3(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando Cu y HNO_3:

$$9{,}00\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{4\ mol\ HNO_3}{1\ mol\ Cu} \cdot \frac{63{,}0\ g\ HNO_3}{1\ mol\ HNO_3} = 35{,}7\ g\ HNO_3$$

Como se dispone de HNO_3 de riqueza 58,0 %:

$$35{,}7\ g\ HNO_3 \cdot \frac{100\ g\ HNO_3\ 58{,}0\ \%}{58{,}0\ g\ HNO_3} \cdot \frac{1\ cm^3\ HNO_3\ 58{,}0\ \%}{1{,}358\ g\ HNO_3\ 58{,}0\ \%} = 45{,}5\ cm^3\ HNO_3\ 58{,}0\ \%$$

(Problema similar al propuesto en Extremadura 1999).

11. ESTRUCTURA ATÓMICA

11.1. De acuerdo con el modelo atómico de Bohr, la energía de los diferentes niveles electrónicos de los átomos hidrogenoides (un átomo hidrogenoide es aquel que posee un solo electrón, como por ejemplo He^+, Li^{2+}, etc.) viene dada, en eV, por:

$$E_n = -13{,}6\ Z^2/n^2$$

donde Z representa el número de protones del núcleo.
Suponga las especies hidrogenoides He^+ y Be^{3+}, y que ambas se encuentran en su estado electrónico fundamental. Según el modelo de Bohr:
a) ¿En cuál de ellas giraría el electrón más rápidamente?
b) ¿Cuál sería la relación entre las velocidades de ambos electrones?
c) ¿Cuál de los dos electrones describirá órbitas más próximas al núcleo?

(Murcia 1997)

a) En el modelo propuesto por Bohr (1913), se obtienen las siguientes ecuaciones para el radio de la órbita y la velocidad del electrón:

$$\left.\begin{aligned} \frac{mv^2}{r} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r^2} \\ mvr &= n\frac{h}{2\pi} \end{aligned}\right\} \quad \rightarrow \quad \left\{\begin{aligned} v &= \frac{Ze^2}{2h\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{n} \\ r &= \frac{h^2\varepsilon_0}{Z\pi me^2}\cdot n^2 \end{aligned}\right.$$

Como para ambas especies, $n = 1$, y como la velocidad con la que gira el electrón es directamente proporcional al valor de Z, gira más rápido el electrón de la especie Be^{3+}.

b) relacionando las velocidades del electrón en las especies Be^{3+} y He^+ se obtiene:

$$\frac{v_{Be^{3+}}}{v_{He^+}} = \frac{\dfrac{Z_{Be^{3+}}\ e^2}{2h\varepsilon_0}\cdot\dfrac{1}{n}}{\dfrac{Z_{He^+}\ e^2}{2h\varepsilon_0}\cdot\dfrac{1}{n}} \quad \rightarrow \quad \frac{v_{Be^{3+}}}{v_{He^+}} = \frac{Z_{Be^{3+}}}{Z_{He^+}} = 2$$

c) Como para ambas especies, $n = 1$, y el radio de la órbita en la que gira el electrón es inversamente proporcional al valor de Z:

$$r = \frac{h^2\varepsilon_0}{Z\pi me^2}\cdot 1^2$$

Se obtiene que el electrón de la especie Be^{3+} describe órbitas más próximas al núcleo.

11.2. a) ¿Cuál de los siguientes símbolos proporciona más información acerca del átomo: ^{23}Na o $_{11}Na$? ¿Por qué?
b) Indique los números cuánticos que definen el orbital que ocupa el electrón diferencial del $_{33}As$.
c) Si el átomo de $_{33}As$ gana tres electrones, ¿cuál será la configuración electrónica del ion resultante?

(Extremadura 1998)

a) En el símbolo ^{23}Na, 23 es el número másico, que indica el número de nucleones (protones + neutrones) que existen en el núcleo de ese átomo.

▪ En el símbolo $_{11}Na$, 11 es el número atómico, que indica el número de protones que existen en el núcleo de ese átomo. Como se trata de una especie neutra, ese número también indica el número de electrones.

Por tanto, el símbolo que ofrece más información es $_{11}Na$.

b) La estructura electrónica abreviada del $_{33}As$ es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$. El electrón diferenciador se encuentra en un orbital $4p$ al que le corresponden los siguientes valores de los números cuánticos n, l y m_l:

$$\text{orbital } 4p \rightarrow \begin{cases} n = 4 \\ l = 1 \\ m_l = 0, +1, -1 \end{cases}$$

c) Si el átomo $_{33}$As gana tres electrones se transforma en el ion $_{33}As^{3-}$ y adquiere una configuración electrónica de gas noble, muy estable, que es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$.

11.3. En un recipiente cerrado se encuentra una cierta cantidad de hidrógeno atómico en estado gaseoso. Eventualmente se producen colisiones reactivas de estos átomos para formar moléculas H_2, proceso que transcurre con desprendimiento de energía. Suponga que se produce una de estas colisiones y que la molécula de H_2 formada recibe toda la energía liberada en la reacción en forma de energía cinética traslacional. Considere ahora que esta molécula (para la que ignoraremos cualquier otra contribución energética) choca con un átomo de hidrógeno cediéndole, en todo o en parte, su energía cinética. Si el átomo de hidrógeno se encuentra en su estado electrónico fundamental, ¿sería posible el paso a un estado electrónico excitado como consecuencia de esta colisión?
Suponga ahora que un átomo de hidrógeno, en un estado electrónico excitado (por ejemplo, $n = 3$) regresa al nivel fundamental mediante la emisión de un fotón, ¿podría ese fotón disociar una molécula de H_2?
(Dato. Energía de disociación del hidrógeno molecular = 458 kJ mol^{-1}).

(Murcia 1998)

La energía asociada a la formación de una molécula de H_2 es:

$$\frac{458\ \text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}} = 7{,}60 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

La variación de energía asociada a un salto cuántico se calcula mediante la ecuación de Planck (1900):

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Relacionando ambas energías se obtiene el número de ondas de ese salto:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{7{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{(6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}) \cdot (2{,}998 \cdot 10^8\ \text{m s}^{-1})} \cdot \frac{1\ \text{m}}{10^2\ \text{cm}} = 3{,}83 \cdot 10^4\ \text{cm}^{-1}$$

La ecuación que permite calcular la longitud de onda del fotón asociado a un salto cuántico es:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Considerando que el átomo se encuentra en su estado fundamental ($n_1 = 1$) para que se produzca un salto electrónico es necesario que la energía aportada ($1/\lambda$) haga que $n_2 \geq 2$.

$$3{,}83 \cdot 10^4\ \text{cm}^{-1} = 109.677{,}6\ \text{cm}^{-1} \cdot \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad \rightarrow \qquad n_2 = 1{,}24$$

Como se observa, el valor obtenido de 1,24 es menor que 2, por tanto, con la energía asociada a la formación de una molécula de H_2 el electrón no puede pasar a un estado electrónico excitado.

La energía del fotón liberado en el salto electrónico desde el nivel cuántico 3 al 1 se calcula mediante la ecuación:

$$\Delta E = h\ c\ R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

El valor de dicha energía es:

$$\Delta E = (6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}) \cdot (2{,}998 \cdot 10^8\ \text{m s}^{-1}) \cdot (109.677{,}6\ \text{cm}^{-1}) \cdot \frac{10^2\ \text{cm}}{1\ \text{m}} \cdot \left(1 - \frac{1}{3^2}\right) = 1{,}937 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

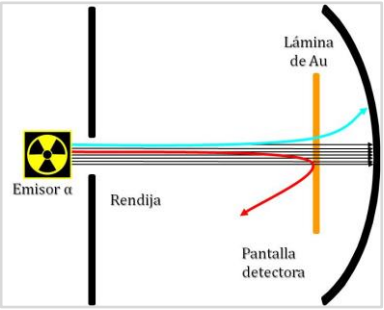
cambiando las unidades a kJ mol^{-1}:

$$1{,}937\cdot10^{-18}\,\frac{\text{J}}{\text{molécula}}\cdot\frac{6{,}022\cdot10^{23}\text{ moléculas}}{\text{mol}}\cdot\frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}=1.166\text{ kJ mol}^{-1}$$

Como se observa, esta energía (1.166 kJ) es mayor que la de disociación de la molécula de H_2 (458 kJ), por tanto, con la energía correspondiente al fotón emitido al pasar el electrón desde el nivel $n = 3$ hasta el nivel $n = 1$ sí que es posible disociar la molécula de H_2.

11.4. Para los enunciados siguientes A y B, solo una afirmación es correcta. Indique las afirmaciones correctas para cada enunciado.
A. Rutherford y sus colaboradores realizaron experimentos en los que dirigían un haz de partículas alfa sobre una delgada lámina de oro, y observaron que:
a) La mayoría de las partículas se desviaban mucho.
b) Se desviaban pocas partículas y con ángulos pequeños.
c) Se desviaban la mayoría de las partículas con ángulos pequeños.
d) Se desviaban pocas partículas pero con ángulos grandes.
B. De este hecho dedujeron que:
a) Los electrones son partículas de masa elevada.
b) Las partes del átomo con carga positiva son muy pequeñas y pesadas.
c) Las partes del átomo con carga positiva se mueven a velocidades cercanas a la de la luz.
d) El diámetro del electrón es aproximadamente igual al diámetro del núcleo.

(Valencia 1998)



El experimento realizado por E. Rutherford, H. Geiger y E. Marsden en 1907 en Manchester llevó a la propuesta de nuevo modelo atómico, el modelo nuclear.

Las afirmaciones correctas para las opciones A y B son, respectivamente:

d) Se desviaban pocas partículas pero con ángulos grandes.

b) Las partes del átomo con carga positiva son muy pequeñas y pesadas.

11.5. Al hacer incidir una cierta radiación sobre átomos de un mismo elemento se observa un espectro de emisión, entre cuyas líneas están las correspondientes a las frecuencias $1{,}826\cdot10^{15}$ s^{-1} y $6{,}385\cdot10^{14}$ s^{-1}. Determine:
a) La naturaleza de los átomos irradiados.
b) La frecuencia de la radiación incidente.
c) El tamaño de los átomos excitados.
(Datos. En su estado fundamental, el átomo de hidrógeno tiene un radio de 0,529 Å. Suponga aplicable el modelo atómico de Bohr, se cumple E(eV) = –13,2 (Z^2/n^2).

(Murcia 2001)

a) La ecuación que permite calcular la energía correspondiente a un salto electrónico es:

$$\Delta E = 13{,}2\,Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

siendo para un espectro de emisión, n_1 = nivel de llegada y n_2 = nivel de partida.

La longitud de onda y la frecuencia de una radiación electromagnética están relacionadas por medio de la la ecuación, $c = \lambda\nu$. Para una línea que aparece a $1{,}826\cdot10^{15}$ s^{-1} el valor de la longitud de onda es:

$$\lambda_1 = \frac{2{,}998\cdot10^8\text{ m s}^{-1}}{1{,}826\cdot10^{15}\text{ s}^{-1}}\cdot\frac{1\text{ nm}}{10^{-9}\text{ m}} = 164{,}2\text{ nm}$$

Ese valor de longitud de onda aparece dentro de la zona UV del EEM (< 400 nm), por lo que se trata de una línea que corresponde a un salto de un determinado nivel cuántico hasta el nivel $n_1 = 1$ (serie de Lyman).

En el caso de la línea que aparece a $6{,}385 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$:

$$\lambda_2 = \frac{2{,}998 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{6{,}385 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}} \cdot \frac{1\ \text{nm}}{10^{-9}\ \text{m}} = 469{,}5\ \text{nm}$$

Ese valor de longitud de onda aparece dentro de la zona VIS del EEM (400–700 nm), por lo que se trata de una línea que corresponde a un salto de un determinado nivel cuántico hasta el nivel $n_1 = 2$ (serie de Balmer).

Las energías, en eV, correspondientes a dichas frecuencias se calculan mediante la expresión:

$$\Delta E = h\,\nu$$

Las energías asociadas a ambas líneas son, respectivamente:

$$\Delta E = (6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}) \cdot (1{,}826 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{eV}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{J}} = 7{,}552\ \text{eV}$$

$$\Delta E = (6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}) \cdot (6{,}385 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{eV}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{J}} = 2{,}641\ \text{eV}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de la energía correspondiente a un salto electrónico, se puede obtener el valor de Z, la naturaleza de los átomos irradiados, n_1 y n_2, y n_1' y n_2', niveles entre los que se producen los saltos electrónicos propuestos.

$$7{,}552 = 13{,}2 \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad 2{,}641 = 13{,}2 \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{{n_1'}^2} - \frac{1}{{n_2'}^2}\right)$$

Dividiendo ambas expresiones se obtiene que:

$$\frac{\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}{\left(\frac{1}{{n_1'}^2} - \frac{1}{{n_2'}^2}\right)} = \frac{7{,}552}{2{,}641} = 2{,}860$$

Realizando un tanteo con la hoja de cálculo Excel de Microsoft (resolverlo de otra forma es cuestión de suerte dar con el resultado correcto) se obtiene que los saltos propuestos se realizan entre los niveles:

$$n_1 = 2 \rightarrow n_2 = 3 \qquad n_1' = 3 \rightarrow n_2' = 4$$

Sustituyendo en las ecuaciones de la energía se obtiene que el valor de Z (naturaleza del átomo) es:

$$Z = \sqrt{\frac{7{,}552/13{,}2}{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}}} \approx 2 \qquad Z = \sqrt{\frac{2{,}641/13{,}2}{\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}}} \approx 2$$

b) La radiación incidente debe proporcionar la energía para calcular realizar el salto electrónico desde el estado fundamental, $n_1 = 1$, hasta el estado excitado correspondiente al nivel cuántico $n_2 = 4$.

Se calcula previamente la energía del salto, que tendrá signo positivo ya que para excitar el átomo este debe absorber energía:

$$\Delta E = 13{,}2 \cdot 2^2 \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4^2}\right) = 49{,}5\ \text{eV}$$

Cambiando a unidades del S.I.:

$$\Delta E = 49{,}5\ \text{eV} \cdot \frac{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{1\text{eV}} = 7{,}93 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

La frecuencia de la radiación con esa energía es:

$$\nu = \frac{7{,}93\cdot 10^{-18}\ \text{J}}{6{,}626\cdot 10^{-34}\ \text{J s}} = 1{,}20\cdot 10^{16}\ \text{s}^{-1}$$

c) La ecuación que proporciona el tamaño de los átomos (Å) en el modelo de Bohr (1913) es:

$$r = 0{,}529 \cdot \frac{n^2}{Z}$$

El tamaño de los átomos excitados del elemento de $Z = 3$ con $n = 5$ es:

$$r = 0{,}529\ \text{Å} \cdot \frac{4^2}{2} \cdot \frac{10^{-10}\ \text{m}}{1\ \text{Å}} = 4{,}23\cdot 10^{-10}\ \text{m}$$

11.6. Indique, justificando la respuesta, la posible existencia de los orbitales:
a) $2f$ b) $5g$ c) $3p$ d) $4d$ e) $3g$ f) $5f$

(Valencia 2002)

Los valores correctos para los números cuánticos que indican el tipo de orbital atómico son:

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1) \quad \rightarrow \quad l = \begin{cases} 0 \rightarrow \text{orbital } s \\ 1 \rightarrow \text{orbital } p \\ 2 \rightarrow \text{orbital } d \\ 3 \rightarrow \text{orbital } f \\ 4 \rightarrow \text{orbital } g \end{cases}$$

a) Al orbital $2f$ le corresponden los números cuánticos $n = 2$ y $l = 3$. Este último valor es imposible ya que si $n = 2$, los únicos valores posibles de l son 0 o 1. Por tanto, el orbital $2f$ no puede existir.

b) Al orbital $5g$ le corresponden los números cuánticos $n = 5$ y $l = 4$. Valores que son correctos. Por tanto, el orbital $5g$ sí puede existir.

c) Al orbital $3p$ le corresponden los números cuánticos $n = 3$ y $l = 1$. Valores que son correctos. Por tanto, el orbital $3p$ sí puede existir.

d) Al orbital $4d$ le corresponden los números cuánticos $n = 4$ y $l = 2$. Valores que son correctos. Por tanto, el orbital $4d$ sí puede existir.

e) Al orbital $3g$ le corresponden los números cuánticos $n = 3$ y $l = 4$. Este último valor es imposible ya que si $n = 3$, los únicos valores posibles de l son 0, 1 o 2. Por tanto, el orbital $3g$ no puede existir.

f) Al orbital $5f$ le corresponden los números cuánticos $n = 5$ y $l = 3$. Valores que son correctos. Por tanto, el orbital $5f$ sí puede existir.

11.7. Agrupe los iones con la misma configuración electrónica: Li^+, B^{3+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, S^{2-}, F^-, H^-, Cl^-, O^{2-}, N^{3-}, P^{3-}.

(Valencia 2002)

▪ El hidrógeno (H) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 1 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es $1s^1$, y si capta un electrón completa el orbital $1s$ y se transforma en el ion H^- cuya configuración electrónica es $1s^2$.

▪ El litio (Li) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^1$, y si pierde el electrón del orbital $2s$ se transforma en el ion Li^+ cuya configuración electrónica es $1s^2$.

▪ El boro (B) es un elemento pertenece al grupo 15 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^1$, y si pierde los tres electrones de su última capa se transforma en el ion B^{3+} cuya configuración electrónica es $1s^2$.

H^-, Li^+ y B^{3+} son especies isoelectrónicas y tienen la configuración $1s^2$.

▪ El aluminio (Al) es un elemento que pertenece al grupo 13 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^1$, y si pierde los tres electrones de su última capa se transforma en el ion Al^{3+} cuya configuración electrónica es [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El magnesio (Mg) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $3s$ se transforma en el ion Mg^{2+} cuya configuración electrónica es [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El flúor (F) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^5$, y si capta un electrón completa el orbital $2p$ y se transforma en el ion F^- cuya configuración electrónica es [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$, y si capta dos electrones completa el orbital $2p$ y se transforma en el ion O^{2-} cuya configuración electrónica es [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El nitrógeno (N) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^3$, y si capta tres electrones completa el orbital $2p$ y se transforma en el ion N^{3-} cuya configuración electrónica es He] $2s^2\ 2p^6$.

Al^{3+}, Mg^{2+}, F^-, O^{2-} y N^{3-} son especies isoelectrónicas y tienen la configuración [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El calcio (Ca) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $4s$ se transforma en el ion Ca^{2+} cuya configuración electrónica es [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El cloro (Cl) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^5$, y si capta un electrón completa el orbital $3p$ y se transforma en el ion Cl^- cuya configuración electrónica es [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$, y si capta dos electrones completa el orbital $3p$ y se transforma en el ion S^{2-} cuya configuración electrónica es [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El fósforo (P) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^3$, y si capta tres electrones completa el orbital $3p$ y se transforma en el ion P^{3-} cuya configuración electrónica es [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

Ca^{2+}, S^{2-}, Cl^- y P^{3-} son especies isoelectrónicas y tienen la configuración [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

11.8. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas, justifique cuáles son aceptables como configuración electrónica en el estado fundamental, cuáles lo son como configuración electrónica excitada y cuáles son prohibidas.

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **b)** $1s^2\ 2s^2\ 3d^1$ **c)** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 2d^2$
d) $7d^2$ **e)** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^1$

(Valencia 2003)

a) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ cumple el principio de mínima energía por lo que corresponde a un estado fundamental.

b) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 3d^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $3d$ debía haberse ocupado el subnivel $2p$ por lo que corresponde a un estado excitado.

c) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 2d^2$ corresponde a un estado prohibido, ya que no existe el subnivel $2d$.

d) La configuración electrónica $7d^2$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $7d$ debía haberse llenado el subnivel $1s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

e) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $3p$ debía haberse ocupado el subnivel $3s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

11.9. Complete la siguiente tabla:

Símbolo	Protones	Neutrones	Electrones	Carga
$^{208}_{82}Pb$				0
	31	38		+3
	52	75	54	
Au		117		–1

(Murcia 2004)

De acuerdo con los conceptos de:

- Número atómico → indica el número de protones o de electrones de un átomo neutro.
- Número másico → indica el número de protones + neutrones de un átomo.

▪ Elemento Pb:

Si $Z = 82$ y la carga es 0, el átomo tiene 82 protones y 82 electrones.

Si $A = 208$ y el átomo tiene 82 protones, tiene (208 – 82) = 126 neutrones.

▪ Elemento con 31 protones:

$Z = 31$ y la carga es +3, el átomo tiene 31 protones y (31 – 3) = 28 electrones.

Si tiene 31 protones y 38 neutrones, $A = (31 + 38) = 69$.

Si $Z = 31$, su estructura electrónica abreviada es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 13 y el valor de $n = 4$ al cuarto periodo. El grupo 13 está integrado por los siguientes elementos: B ($n = 2$), Al ($n = 3$), Ga ($n = 4$), In ($n = 5$), Tl ($n = 6$) y Nh ($n = 7$). Como $n = 4$, se trata del elemento Ga (galio).

▪ Elemento con 52 protones:

$Z = 52$ y 54 electrones, la carga es (52 – 54) = –2.

Si tiene 52 protones y 75 neutrones, $A = (52 + 75) = 127$.

Si $Z = 52$, su estructura electrónica abreviada es [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 16 y el valor de $n = 5$ al quinto periodo. El grupo 16 está integrado por los siguientes elementos: O ($n = 2$), S ($n = 3$), Se ($n = 4$), Te ($n = 5$), Po ($n = 6$) y Lv ($n = 7$). Como $n = 5$, se trata del Te (telurio).

▪ Elemento con símbolo Au es el oro que pertenece al grupo 11 y periodo 6 de la tabla periódica por lo que su estructura electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^1\ 5d^{10}$. Sumando los superíndices se deduce que tiene 79 electrones y los mismos protones.

Si $Z = 79$ y la carga es –1, el átomo tiene (79 + 1) = 80 electrones.

Si tiene 79 protones y 117 neutrones, $A = (79 + 117) = 196$.

La tabla completa es:

Símbolo	Protones	Neutrones	Electrones	Carga
$^{208}_{82}Pb$	82	126	82	0
$^{69}_{31}Ga^{3+}$	31	38	28	+3
$^{127}_{52}Te^{2-}$	52	75	54	
$^{196}_{79}Au^{-}$	79	117	80	–1

11.10. Calcule la longitud de onda, la frecuencia y la energía de la radiación que se emite cuando un electrón del átomo de hidrógeno salta del nivel $n = 3$ al $n = 1$. ¿A qué línea del espectro corresponde?
Si la energía del electrón en su estado fundamental es de 13,6 eV, calcule la energía del electrón en el nivel $n = 3$.

(Valencia 2005)

La longitud de onda de la radiación asociada a un salto electrónico se calcula por medio de la expresión:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

Los valores del número de ondas y de la longitud de onda de la radiación son, respectivamente:

$$\frac{1}{\lambda} = 109.677\ \text{cm}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{3^2}\right) = 97.491\ \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{97.491\ \text{cm}^{-1}} \cdot \frac{1\ \text{m}}{10^2\ \text{cm}} \cdot \frac{1\ \text{nm}}{10^{-9}\ \text{m}} = 102{,}6\ \text{nm}$$

La relación entre frecuencia y longitud de onda viene dada por la expresión:

$$c = \lambda\, \nu$$

y a partir de la misma se calcula que el valor de la frecuencia de la radiación es:

$$\nu = \frac{2{,}998 \cdot 10^8\ \text{m s}^{-1}}{102{,}6\ \text{nm}} \cdot \frac{1\ \text{nm}}{10^{-9}\ \text{m}} = 2{,}922 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$$

La energía de la radiación se calcula mediante la ecuación:

$$\Delta E = h\, \nu$$

El valor de la energía de la radiación emitida es:

$$\Delta E = (6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}) \cdot \left(2{,}922 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}\right) \cdot \frac{1\ \text{eV}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{J}} = 12{,}09\ \text{eV}$$

Por tratarse de un espectro de emisión, la energía es desprendida y el signo es negativo, $\Delta E = -12{,}09$ eV.

Se trata de una línea de la serie de Lyman ($n_1 = 1$) que aparece a 102,6 nm.

Si la energía de un electrón en el estado fundamental es 13,6 eV, la energía que posee en un determinado nivel cuántico se calcula mediante la expresión:

$$E\,(\text{eV}) = -\frac{13{,}6}{n^2}$$

El valor de la energía en el nivel $n = 3$ es:

$$E = -\frac{13{,}6\ \text{eV}}{3^2} = -1{,}51\ \text{eV}$$

11.11. En los siguientes párrafos modifique, de aquello que no está subrayado, lo que sea incorrecto:
a) Para un fotón la relación entre la frecuencia (ν) y la longitud de onda (λ) es $\nu = 1/\lambda$.
b) Los fotones de luz ultravioleta de $\lambda = 300$ nm poseen menor energía que los de radiación infrarroja de $\lambda = 1.000$ nm.
c) En un átomo hidrogenoide la energía de los orbitales 3*d* es mayor que la del orbital 3*s*.
d) Si un electrón tiene los números cuánticos $n = 6$, $l = 4$, $m_l = -3$, $m_s = +½$ el orbital que ocupa es el 6*f*.
e) La serie de líneas de Balmer del átomo de hidrógeno corresponde a las transiciones desde $n = 3, 4, 5, 6,\ldots$ hasta $n = 1$ (n = nº cuántico principal).
f) En el átomo de hidrógeno la transición $3d \rightarrow 3p$ solo genera una línea espectral en el espectro de emisión del hidrógeno

(Valencia 2005) (Valencia 2011)

a) La relación entre la frecuencia y la longitud de onda viene dada por la expresión:

$$c = \lambda\, \nu$$

b) La energía de un fotón se calcula mediante la expresión:

$$E = \frac{h\, c}{\lambda}$$

Como se observa, la energía es inversamente proporcional al valor de la longitud de onda, λ. Por tanto, los fotones de luz UV de $\lambda = 300$ nm poseen mayor energía que los radiación IR de $\lambda = 1.000$ nm.

c) De acuerdo con el diagrama de energía de Moeller para el orden de llenado de orbitales, los orbitales $3d$ tienen mayor energía que los orbitales $3s$.

d) Un electrón que se encuentra en un orbital $6f$ tiene los siguientes valores para los números cuánticos:

$$n = 6 \qquad l = 3 \qquad m_l = 0, \pm1, \pm2, \pm3 \qquad m_s = \pm½$$

e) La serie de líneas de Balmer del átomo de hidrógeno corresponde a las transiciones desde $n = 3$, 4, 5, 6,… hasta $n = 2$ (n = nº cuántico principal).

f) Un electrón que se encuentra en el orbital $3d$ solo genera una línea en el espectro de emisión cuando cae al orbital $3p$.

11.12. Complete la siguiente tabla:

Z	Elemento	Símbolo	Periodo	Grupo	Config. electrónica	Nº e^- desapareados
28		Ni			Ni^{2+}	Ni^{2+}
33		As			As^{3-}	As^{3-}
53		I			I^-	I
79		Au			Au	Au

(Valencia 2005)

▪ El elemento cuyo símbolo es Ni y número atómico es 28 es el níquel tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^2\ 3d^8$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 10 y el valor de $n = 4$ que pertenece al cuarto periodo. La configuración electrónica del ion Ni^{2+} es [Ar] $3d^8$ ya que pierde dos electrones del orbital $4s$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

la distribución de los electrones en los orbitales $3d$ es:

$3d$				
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

Como se observa, presenta dos electrones desapareados.

▪ El elemento cuyo símbolo es As y número atómico es 33 es el arsénico tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 15 y el valor de $n = 4$ que pertenece al cuarto periodo. La configuración electrónica del ion As^{3-} es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ ya que gana tres electrones y completa el orbital $4p$. La distribución de los electrones en los orbitales es:

$4s$	$4p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, no tiene electrones desapareados.

▪ El elemento cuyo símbolo es I y número atómico es 53 es el yodo tiene la configuración electrónica abreviada [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17 y el valor de $n = 5$ que pertenece al quinto periodo. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $5s$ y $5p$ es:

$5s$	$5p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑

Como se observa, presenta un electrón desapareado.

La configuración electrónica del ion I^- es [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$ ya que gana un electrón y completa el orbital $5p$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Au y número atómico es 79 es el oro tiene la configuración electrónica abreviada [Xe] $4f^{14}\ 6s^1\ 5d^{10}$. La suma de los superíndices de los orbitales s y d indica que pertenece al grupo 11 y el valor de $n = 6$ que pertenece al sexto periodo. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $6s$ y $5d$ es:

$6s$	$5d$				
↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, presenta un electrón desapareado.

La tabla completa es:

Z	Elemento	Símbolo	Periodo	Grupo	Config. electrónica	Nº e^- desapareados
28	níquel	Ni	10	4	Ni^{2+} [Ar] $3d^8$	Ni^{2+} (2)
33	arsénico	As	15	4	As^{3-} [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$	As^{3-} (0)
53	yodo	I	17	5	I^- [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$	I (1)
79	oro	Au	11	6	Au [Xe] $4f^{14}\ 6s^1\ 5d^{10}$	Au (1)

11.13. El átomo de azufre tiene un valor de Z= 16. Indique cuál es su configuración electrónica y escriba la serie completa de los cuatro números cuánticos para los cuatro electrones que se encuentran en el orbital 3p.

(Canarias 2006)

La estructura electrónica abreviada del azufre ($Z = 16$) es [Ne] $3s^2\ 3p^4$.

Los valores de los números cuánticos n, l, m_l y m_s de los cuatro electrones situados en el orbital $3p$ son los siguientes:

$n = 3$ (por tratarse de un orbital del tercer nivel de energía)

$l = 1$ (por tratarse de un orbital p)

$m_l = 0, +1, -1$ (por la existencia de 3 orbitales p, ya que el subnivel p está triplemente degenerado)

$m_s = +½$ (para tres electrones) y $-½$ (para el cuarto electrón del subnivel).

11.14. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas, justifique cuáles son aceptables como configuraciones electrónicas en el estado fundamental de algún elemento, cuáles los son como configuraciones electrónicas excitadas y cuáles son inaceptables:

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 5g^1$ b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 2d^1$ c) $2s^1$
d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^8\ 3s^1$ e) $5g^1$

(Preselección Valencia 2006)

a) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 5g^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $5g$ debía haberse ocupado el subnivel 3s por lo que corresponde a un estado excitado.

b) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 2d^1$ corresponde a un estado inaceptable, ya que no existe el subnivel $2d$.

c) La configuración electrónica $2s^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $2s$ debía haberse ocupado el subnivel $1s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

d) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^8\ 3s^1$ corresponde a un estado inaceptable, ya que de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli (1925):

> "en un orbital pueden existir, como máximo, dos electrones con los espines opuestos"

por lo que en los tres orbitales $2p$ caben seis electrones.

e) La configuración electrónica $5g^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $5g$ debía haberse ocupado el subnivel $1s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

11.15. De las especies siguientes: F^-, Ca^{2+}, Fe^{2+} y S indique las que son paramagnéticas.

(Valencia 2006)

Una especie química es paramagnética si presenta electrones desapareados.

▪ El elemento de símbolo F ($Z = 9$) es el flúor tiene la configuración electrónica abreviada [He] $2s^2\ 2p^5$, y si gana un electrón y completa el orbital $2p$ se transforma en el ion F^- cuya configuración electrónica es [He] $2s^2\ 2p^6$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

la distribución de los electrones en los orbitales $2s$ y $2p$ es:

$2s$	$2p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, el F^- no presenta electrones desapareados, por lo tanto, no es una especie paramagnética.

▪ El elemento de símbolo Ca ($Z = 20$) es el calcio tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $4s$ se transforma en el ion Ca^{2+} cuya configuración electrónica es [Ne] $3s^2\ 3p^6$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3s$ y $3p$ es:

$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, el Ca^{2+} no presenta electrones desapareados, por tanto, no es una especie paramagnética.

▪ El elemento cuyo símbolo es Fe ($Z = 26$) es el hierro tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^2\ 3d^6$, y si pierde los dos electrones del orbital $4s$ se transforma en el ion Fe^{2+} cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^6$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3d$ es:

4s	$3d$				
	↑↓	↑	↑	↑	↑

Como se observa, el Fe^{2+} presenta cuatro electrones desapareados, por tanto, sí es una especie paramagnética.

▪ El elemento cuyo símbolo es S ($Z = 16$) es el azufre tiene la configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^2\ 3p^4$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3s$ y $3p$ es:

$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, el S no presenta electrones desapareados, por tanto, no es una especie paramagnética.

11.16. ¿Qué elementos presentan las siguientes configuraciones electrónicas del estado fundamental? Señale a qué grupo de la Tabla Periódica pertenece cada elemento.

a) [Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^4$ **b) [He] $2s^2\,2p^2$**
c) [Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$ **d) [Xe] $6s^2$**

(Preselección Valencia 2007)

a) Para el elemento cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^4$ la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 16 y el valor de $n = 5$ que es del quinto periodo que está integrado por los elementos: oxígeno (n =2), azufre (n = 3), selenio (n = 4), telurio (n = 5), polonio (n = 6) y livermorio (n = 7). Como $n = 5$ se trata del telurio.

b) Para el elemento cuya configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\,2p^2$ la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 14 (los orbitales d no se comienzan a llenar hastar el cuarto periodo) y el valor de $n = 2$ que es del segundo periodo que está integrado por los elementos: carbono (n =2), silicio (n = 3), germanio (n = 4), estaño (n = 5), plomo (n = 6) y flerovio (n = 7). Como $n = 2$ se trata del carbono.

c) Para el elemento cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$ la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 13 de la tabla periódica que está integrado por los elementos: boro (n =2), aluminio (n = 3), galio (n = 4), indio (n = 5), talio (n = 6) y nihonio (n = 7). Como $n = 4$ se trata del galio.

d) Para el elemento cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $6s^2$ la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 2 de la tabla periódica que está integrado por los elementos: berilio (n =2), magnesio (n = 3), calcio (n = 4), estroncio (n = 5), bario (n = 6) y radio (n = 7). Como $n = 6$ se trata del bario.

11.17. Determine si cada una de las siguientes configuraciones electrónicas representa el estado fundamental o un estado excitado del átomo dado.

	1s	2s	2p		
C	↑↓	↑↓	↑↓		
N	↑↓	↑↓	↑	↓	↑
Be	↑↓	↑	↑		
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

Para que un átomo se encuentre en un estado fundamental todos sus electrones deben cumplir los principios del proceso "aufbau":

– Principio de mínima energía:

"los electrones van ocupando los orbitales según energías crecientes".

– Principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

"en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos".

– Principio de exclusión de Pauli:

"dentro de un orbital se pueden alojar, como máximo, dos electrones con sus espines antiparalelos".

▪ La configuración electrónica propuesta para el átomo de carbono:

1s	2s	2p		
↑↓	↑↓	↑↓		

corresponde a un estado excitado ya que los electrones de uno de los orbitales 2p deberían estar desapareados y con los espines paralelos por lo que se incumple el principio de máxima multiplicidad de Hund.

▪ La configuración electrónica propuesta para el átomo de nitrógeno:

$1s$	$2s$	$2p$		
↑↓	↑↓	↑	↓	↑

corresponde a un estado excitado ya que uno de los electrones de los orbitales $2p$ no tiene el mismo espín que los otros por lo que se incumple el principio de máxima multiplicidad de Hund.

▪ La configuración electrónica propuesta para el átomo de berilio:

$1s$	$2s$	$2p$		
↑↓	↑	↑		

corresponde a un estado excitado ya que el electrón que ocupa el orbital $2p$ debería ocupar el $2s$ por lo que se incumple el principio de mínima energía.

▪ La configuración electrónica propuesta para el átomo de oxígeno:

$1s$	$2s$	$2p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

corresponde a un estado fundamental ya que todos los electrones cumplen los tres principios.

11.18. La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ corresponde a un ion dipositivo X^{2+}. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:
a) ¿Cuál es el número atómico de X? ¿A qué periodo pertenece este elemento? ¿Cuántos electrones de valencia posee el elemento X?
b) Que tipo de enlace formará un elemento X con otro elemento A cuya configuración electrónica sea $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$? ¿Por qué? Indique la fórmula del compuesto resultante.

(Canarias 2007)

a) La configuración electrónica asignada al ion X^{2+} indica que contiene 18 electrones, como se trata de un ion con dos cargas positivas quiere decir que ha perdido dos electrones, por lo que al átomo neutro le corresponde la configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ o de forma abreviada [Ar] $4s^2$. Como tiene tres capas electrónicas completas y el valor de $n = 4$ indica que el elemento pertenece al cuarto periodo y posee 2 electrones de valencia. Sumando los electrones se obtiene que su número atómico es $Z = 20$.

b) Un elemento A con una configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ tiende a captar un electrón para conseguir una estructura electrónica, muy estable, de gas noble, [He] $2s^2\ 2p^6$, y formar el ion A^-. Se trata de un elemento muy electronegativo.

Si el elemento X pierde dos electrones y forma el ion X^{2+} adquiere una estructura electrónica, muy estable, de gas noble, [Ne] $3s^2\ 3p^6$. Se trata de un elemento poco electronegativo.

Debido a la elevada diferencia de electronegatividad, entre ambos elementos se forma un enlace iónico, y de acuerdo con la condición de electroneutralidad se deben combinar dos iones A^- con un ion X^{2+} por lo que la fórmula del compuesto que resulta es XA_2.

11.19. Complete la siguiente tabla:

Z	Elemento	Símbolo	Grupo	Bloque	Config. electrónica	Nº e^- desapareados
29		Cu			Cu	Cu^{2+}
80		Hg			Hg^{2+}	Hg^{2+}
17		Cl			Cl^-	Cl
23		V			V^{2+}	V

(Valencia 2007)

▪ El elemento cuyo símbolo es Cu ($Z = 29$) es el cobre cuya configuración electrónica abreviada debería ser [Ar] $3d^9\ 4s^2$, aunque al desaparear el electrón del orbital $4s$ y promocionarlo al orbital $3d$ se incumple el principio de mínima energía que dice:

> "los electrones van ocupando los orbitales según energías crecientes",

pero de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

se consigue una nueva estructura electrónica abreviada [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$ que es más estable. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 11 y el valor de $n = 4$ que es un elemento del cuarto periodo. El que tenga electrones d, que pertenece al bloque de los metales de transición.

La configuración electrónica del ion Cu^{2+} es [Ar] $3d^9$ ya que pierde dos electrones, uno del orbital $4s$ y otro del orbital $3d$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3d$ es:

$4s$	$3d$				
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Como se observa, el ion Cu^{2+} presenta un electrón desapareado.

▪ El elemento cuyo símbolo es Hg ($Z = 80$) es el mercurio cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}$. La suma de los superíndices de los orbitales s, p y d indica que pertenece al grupo 12 y el valor de $n = 6$ que es un elemento del sexto periodo. El que tenga electrones d, que pertenece bloque de los metales de transición.

La configuración electrónica del ion Hg^{2+} es [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}$ ya que pierde dos electrones del orbital $6s$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $5d$ es:

$6s$	$5d$				
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, el ion Hg^{2+} no tiene electrones desapareados.

▪ El elemento cuyo símbolo es Cl ($Z = 17$) es el cloro cuya configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17 (este periodo no tiene electrones d) y el valor de $n = 3$ que es un elemento del tercer periodo. El que tenga electrones p, que pertenece al bloque de los no metales. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3s$ y $3p$ es:

$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑

Como se observa, el átomo de Cl tiene un electrón desapareado.

La configuración electrónica del ion Cl^- es [Ne] $3s^2\ 3p^6$ ya que gana un electrón en su capa más externa.

▪ El elemento cuyo símbolo es V ($Z = 23$) es el vanadio cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^3$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 5 y el valor de $n = 4$ que es un elemento del cuarto periodo y el que tenga electrones d, que pertenece al bloque de los metales de transición. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3d$ es:

$4s$	$3d$				
↑↓	↑	↑	↑		

Como se observa, el V tiene tres electrones desapareados.

La configuración electrónica del ion V^{2+} es [Ar] $3d^3$ ya que pierde dos electrones del orbital $4s$.

La tabla completa es:

Z	Elemento	Símbolo	Grupo	Bloque	Config. electrónica	Nº e^- desapareados
29	cobre	Cu	11	transición	Cu [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$	Cu^{2+} (1)
80	mercurio	Hg	12	transición	Hg^{2+} [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}$	Hg^{2+} (0)
17	cloro	Cl	17	no metal	Cl^- [Ne] $3s^2\ 3p^6$	Cl (1)
23	vanadio	V	5	transición	V^{2+} [Ar] $3d^3$	V (3)

11.20. Complete la siguiente tabla:

Z	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
31	**Ga**		**Ga^{3+}**
35	**Br**		**Br^-**
52	**Te**		**Te^{2-}**
82	**Pb**		**Pb**

(Preselección Valencia 2008)

▪ El elemento cuyo símbolo es Ga ($Z = 31$) es el galio cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$, y si pierde los tres electrones de su capa más externa se transforma en el ion Ga^{3+} cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^{10}$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Br ($Z = 35$) es el bromo cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$, y si capta un electrón y completa el orbital $4p$ se transforma en el ion Br^- cuya configuración electrónica es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Te ($Z = 52$) es el telurio cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^4$, y si capta dos electrones y completa el orbital $5p$ se transforma en el ion Te^{2-} cuya configuración electrónica es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Pb ($Z = 82$) es el plomo cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^2$.

La tabla completa es:

Z	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
31	Ga	galio	Ga^{3+} [Ar] $3d^{10}$
35	Br	bromo	Br^- [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
52	Te	telurio	Te^{2-} [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$
82	Pb	plomo	Pb [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^2$

11.21. Explique cuántas líneas espectrales cabe esperar en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno considerando todas las transiciones posibles de los cuatro primeros niveles energéticos de dicho átomo.

(Preselección Valencia 2008)

El número de líneas espectrales coincide con el número de saltos electrónicos que se pueden realizar:

▪ Desde el nivel $n = 4$ es posible realizar tres saltos hasta los niveles $n = 3$, 2 y 1.

▪ Desde el nivel $n = 3$ es posible realizar dos saltos hasta los niveles $n = 2$ y 1.

▪ Desde el nivel $n = 2$ solo es posible realizar un salto hasta el nivel $n = 1$.

El número total de saltos y de líneas espectrales posibles es seis.

11.22. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas, explique cuáles son aceptables como configuraciones del estado fundamental de algún elemento, cuáles lo son como configuraciones electrónicas excitadas y cuáles son inaceptables:

a) $1s^2\,2s^2\,2p^2\,2d^2$ **b)** $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^1$ **c)** $3s^1$

d) $8g^1$ **e)** $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6$

(Preselección Valencia 2008)

a) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2d^2$ corresponde a un estado inaceptable, ya que el subnivel $2d$ no existe. Además, los dos electrones situados en dicho subnivel deberían estar en el subnivel 2p, por lo que también incumple el principio de mínima energía.

b) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel 3d debería haberse ocupado el subnivel 4s, por lo que corresponde a un estado excitado.

c) La configuración electrónica $3s^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $3s$ debía haberse ocupado el subnivel $1s$, por lo que corresponde a un estado excitado.

d) La configuración electrónica $8g^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $8g$ debía haberse ocupado el subnivel $1s$, por lo que corresponde a un estado excitado.

e) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ cumple todos los principios del proceso "aufbau" por lo que corresponde a un estado fundamental.

11.23. El electrón más externo del átomo, en estado fundamental, de cierto elemento tiene los números cuánticos $n = 3$, $l = 2$, $m_l = 2$, $m_s = ½$. Suponiendo que no hay otro electrón con la misma energía, indique, justificando la respuesta:

a) ¿Cuál es el número atómico, *Z*, de dicho elemento?

b) Grupo y bloque al que pertenece.

c) Símbolo de dicho elemento.

(Valencia 2008)

a) Teniendo en cuenta que los valores de los números cuánticos indican:

$n = 3 \rightarrow$ tercer nivel de energía o periodo

$l = 2 \rightarrow$ subnivel de energía d

este subnivel de energía $3d$ está degenerado, pero como dice que no existe otro electrón con la misma energía quiere decir que hay un único electrón en los orbitales $3d$. De acuerdo con esto, la estructura electrónica abreviada del elemento en su estado fundamental es [Ar] $4s^2\ 3d^1$. Como se trata de un átomo en su estado fundamental, su número atómico, Z, viene dado por su número de electrones (protones) que es 18 (Ar) + 2 ($4s$) + 1 ($3d$) = 21.

b) La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 3, el valor de $n = 4$ que es un elemento del cuarto periodo y el que tenga electrones d que pertenece al bloque de los metales de transición.

c) El grupo 3 de la tabla periódica está integrado por los siguientes elementos: Sc, escandio ($n = 4$); Y, itrio ($n = 5$); La, lantano ($n = 6$); Ac, actinio ($n = 6$). El valor de $n = 4$ indica que se trata del escandio, de símbolo Sc.

11.24. Complete la siguiente tabla:

Nº atómico	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
34	Se		Se^{2-}
51	Sb		Sb
81	Tl		Tl^{+}
88	Ra		Ra

(Preselección Valencia 2009)

▪ El elemento cuyo símbolo es Se ($Z = 34$) es el selenio cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$, y si gana dos electrones y completa el orbital $4p$ se transforma en el ion Se^{2-} cuya configuración electrónica es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Sb ($Z = 51$) es el antimonio cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^3$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Tl ($Z = 81$) es el talio cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^1$, y si cede el electrón del orbital $6p$ se transforma en el ion Tl^{+} cuya configuración electrónica es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Ra ($Z = 88$) es el radio cuya configuración electrónica abreviada es [Rn] $7s^2$.

La tabla completa es:

Nº atómico	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
34	Se	selenio	Se^{2-} [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
51	Sb	antimonio	Sb [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^3$
81	Tl	talio	Tl^{+} [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}$
88	Ra	radio	Ra [Rn] $7s^2$

11.25. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas, explique cuáles son aceptables como configuraciones electrónicas en el estado fundamental de algún elemento, cuáles lo son como excitadas y cuáles son inaceptables:

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 4s^1$
b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 3f^2$
c) $3d^1$
d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 5g^1$
e) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^3$
f) $3f^1$
g) $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$
h) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{14}$
i) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{12}\ 4s^2$

(Preselección Valencia 2009) (Valencia 2009) (Preselección Valencia 2010)

a) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 4s^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $4s$ debía haberse ocupado el subnivel $3s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

b) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 3f^2$ corresponde a un estado inaceptable ya que no existe el subnivel $3f$.

c) La configuración electrónica $3d^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $3d$ debía haberse ocupado el subnivel $1s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

d) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 5g^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $5g$ debía haberse ocupado el subnivel $3s$ por lo que corresponde a un estado excitado.

e) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^3$ corresponde a un estado inaceptable ya que de acierdo con el principio de exclusión de Pauli (1925):

> "en un orbital pueden existir, como máximo, dos electrones con los espines opuestos"

por lo que en el orbital $4s$ solo caben dos electrones.

f) La configuración electrónica $3f^1$ corresponde a un estado inaceptable ya que no existe el subnivel $3f$.

g) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$ incumple el principio de mínima energía ya que antes de comenzar a llenarse el subnivel $3s$ debía haberse completado el subnivel $2p$ por lo que corresponde a un estado excitado.

h-i) Las configuraciones electrónicas $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{14}$ y $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{12}\ 4s^2$ corresponden a estados inaceptables ya que en los cinco orbitales del subnivel $3d$ caben solo diez electrones.

(Los apartados h e i solo aparecen en Valencia 2009).

11.26. Explique cuántas líneas espectrales cabe esperar en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno considerando todas las transiciones posibles de los cinco primeros niveles energéticos de dicho átomo.

(Preselección Valencia 2009)

El número de líneas espectrales coincide con el número de saltos electrónicos que se pueden realizar:

- Desde el nivel $n = 5$ es posible realizar cuatro saltos hasta los niveles $n = 4, 3, 2$ y 1.
- Desde el nivel $n = 4$ es posible realizar tres saltos hasta los niveles $n = 3, 2$ y 1.
- Desde el nivel $n = 3$ es posible realizar dos saltos hasta los niveles $n = 2$ y 1.
- Desde el nivel $n = 2$ solo es posible realizar un salto hasta el nivel $n = 1$.

El número total de saltos y de líneas espectrales posibles es diez.

11.27. De los siguientes conjuntos de números cuánticos, indique cuáles son posibles y cuáles no, justificando la respuesta:

a) 2, 1, –1, ½ **b) 7, 3, 1, –½** **c) 6, 4, –4, –½**
d) 3, 3, 0, ½ **e) 0, 0, 0, ½**

(Valencia 2009)

Los valores posibles de los números cuánticos son:

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1) \quad \rightarrow \quad l = \begin{cases} 0 \rightarrow \text{orbital } s \\ 1 \rightarrow \text{orbital } p \\ 2 \rightarrow \text{orbital } d \\ 3 \rightarrow \text{orbital } f \\ 4 \rightarrow \text{orbital } g \end{cases}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \pm l$$

$$m_s = \pm ½$$

a) El conjunto de números cuánticos (2, 1, –1, ½) para un electrón es posible, ya que no presenta ninguna discrepancia en los valores de los mismos y corresponde a un electrón situado en un orbital $2p$.

b) El conjunto de números cuánticos (7, 3, 1, –½) para un electrón es posible, ya que no presenta ninguna discrepancia en los valores de los mismos y corresponde a un electrón situado en un orbital $7f$.

c) El conjunto de números cuánticos (6, 4, –4, –½) para un electrón es posible, ya que no presenta ninguna discrepancia en los valores de los mismos y corresponde a un electrón situado en un orbital $6g$.

d) El conjunto de números cuánticos (3, 3, 0, ½) para un electrón es imposible, ya que si el número cuántico $n = 3$, el número cuántico l solo puede valer 0, 1 o 2.

e) El conjunto de números cuánticos (0, 0, 0, ½) para un electrón es imposible, ya que el número cuántico n no puede valer 0.

11.28. Complete la siguiente tabla:

Z	Elemento	Símbolo	Configuración electrónica	Nº e^- desapareados	Grupo	Bloque
25		Mn	Mn^{2+}			
42		Mo	Mo^{4+}			
52		Te	Te^{2-}			
78		Pt	Pt^{2+}			

(Valencia 2009)

▪ El elemento cuyo símbolo es Mn y número atómico 25 es el manganeso cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 7 y el que tenga electrones d, que pertenece al bloque de los metales de transición. La configuración electrónica del ion Mn^{2+} es [Ar] $3d^5$ ya que pierde dos electrones del orbital $4s$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

la distribución de los electrones en los orbitales $3d$ es:

$4s$	$3d$				
	↑	↑	↑	↑	↑

Como se observa, el Mn^{2+} presenta cinco electrones desapareados.

▪ El elemento cuyo símbolo es Mo y número atómico es 42 es el molibdeno cuya configuración electrónica abreviada debería ser [Kr] $5s^2\ 4d^4$, aunque si desaparea el electrón del orbital $5s$ y lo promociona al orbital $4d$ incumple el principio de mínima energía que dice:

> "los electrones van ocupando los orbitales según energías crecientes",

pero de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund se consigue una estructura electrónica [Kr] $5s^1\ 4d^5$, que presenta los orbitales $5s$ y $4d$, semillenos, con seis electrones desapareados, con más multiplicidad, por tanto, con menos energía y por ello más estable. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 6 y el que tenga electrones d, que pertenece al bloque de los metales de transición.

Si el molibdeno pierde cuatro electrones, uno del orbital $5s$ y tres del orbital $4d$, se transforma en Mo^{4+} cuya configuración electrónica es [Kr] $4d^2$ y con una distribución de electrones en los orbitales:

$5s$	$4d$				
	↑	↑			

Como se observa, el Mo^{4+} presenta dos electrones desapareados.

▪ El elemento cuyo símbolo es Te y número atómico es 52 es el telurio cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 16 y el valor de $n = 5$ y que tenga electrones p que se trata de un metaloide. La configuración electrónica del ion Te^{2-} es [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$ ya que gana dos electrones y completa el orbital $5p$. La distribución de los electrones en los orbitales $5s$ y $5p$ es:

$5s$	$5p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como se observa, el Te^{2-} no presenta electrones desapareados.

▪ El elemento cuyo símbolo es Pt y número atómico es 78 es el platino cuya configuración electrónica abreviada debería ser [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^8$, aunque si desaparea el electrón del orbital $6s$ y lo promociona al orbital 5d incumple el principio de mínima energía pero consigue una estructura electrónica con más multiplicidad (más estable), [Xe] $4f^{14}\ 6s^1\ 5d^9$. La suma de los superíndices de los orbitales s y d indica que pertenece al grupo 10 y el que tenga electrones d, que pertenece al bloque de los metales de transición.

Si el platino pierde dos electrones, el del orbital $6s$ y otro de uno de los orbitales $5d$, se transforma en el ion Pt^{2+} cuya configuración electrónica es [Xe] $4f^{14}\ 5d^{9}$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $5d$ es:

$6s$	$5d$				
	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

Como se observa, el Pt^{2+} presenta dos electrones desapareados.

La tabla completa es:

Z	Elemento	Símbolo	Configuración electrónica	Nº e^- desapareados	Grupo	Bloque
25	manganeso	Mn	Mn^{2+} [Ar] $3d^5$	Mn^{2+} (5)	7	transición
42	molibdeno	Mo	Mo^{4+} [Kr] $4d^2$	Mo^{4+} (2)	6	transición
52	telurio	Te	Te^{2-} [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$	Te^{2-} (0)	16	metaloide
78	platino	Pt	Pt^{2+} [Xe] $4f^{14}\ 5d^8$	Pt^{2+} (2)	10	transición

11.29. Escriba las configuraciones electrónicas de las siguientes especies: Cr, Cr^{2+} y Cr^{3+}.

(Valencia 2009)

▪ El cromo ($Z = 24$) es un elemento cuya configuración electrónica abreviada debería ser [Ar] $4s^2\ 3d^4$, aunque si desaparea el electrón del orbital $4s$ y lo promociona al orbital $3d$ incumple el principio de mínima energía que dice:

"los electrones van ocupando los orbitales según energías crecientes",

pero de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

"en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

se consigue una estructura electrónica [Ar] $4s^1\ 3d^5$, que presenta los orbitales $4s$ y $3d$, semillenos, con seis electrones desapareados, con más multiplicidad, por tanto, con menos energía y por ello más estable.

$4s$	$3d$				
↑	↑	↑	↑	↑	↑

▪ Si el cromo pierde dos electrones, uno del orbital $4s$ y otro de uno de los orbitales $3d$ se transforma en el ion Cr^{2+}cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^4$ y con una distribución de electrones en los orbitales $3d$:

$4s$	$3d$				
	↑	↑	↑	↑	

▪ Si el cromo pierde tres electrones, uno del orbital $4s$ y dos del orbital $3d$ se transforma en el ion Cr^{3+}cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^3$ y con una distribución de electrones en los orbitales $3d$:

$4s$	$3d$				
	↑	↑	↑		

11.30. Se tienen los elementos $^{10}_{5}A$, $^{11}_{5}B$ y un tercer elemento C del cual se sabe que tiene 10 electrones, 7 protones y 7 neutrones.
a) ¿Cuáles de las tres especies indicadas son átomos neutros?
b) ¿Algunas de ellas representa un ion? En caso afirmativo indica cuál sería la carga y si esta sería la más estable del elemento.
c) ¿Cuáles son isótopos? ¿Por qué?

(Canarias 2010)

De acuerdo con los conceptos de:

- Número atómico → indica el número de protones o de electrones de un átomo neutro.
- Número másico → indica el número de protones + neutrones de un átomo.

▪ En la especie ${}^{10}_{5}A$, 5 es el número atómico, que indica el número de protones y de electrones. El número másico es 10, que indica que el número de nucleones (protones + neutrones). Por tanto, esta especie está formada por 5 protones, 5 electrones y 5 neutrones.

▪ En la especie ${}^{11}_{5}B$, 5 es el número atómico y 11 es el número másico Por tanto, esta especie está formada por 5 protones, 5 electrones y 6 neutrones.

Como se deduce de los símbolos, A y B son átomos neutros y, además, son isótopos ya que tienen el mismo número atómico y distinto número másico.

▪ Si la especie C está formada por 7 protones su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^3$, y si tiene 10 electrones quiere decir que se trata de un anión, ya que el átomo neutro ha ganado 3 electrones para adquirir configuración electrónica muy estable de gas noble, [He] $2s^2\ 2p^6$. Si además, tiene 7 neutrones su número másico es 14. La especie se representa como ${}^{14}_{7}C^{3-}$.

11.31. Complete la siguiente tabla:

Nombre	Especie	Protones	Electrones	Neutrones	Nº másico
	Cu^{2+}			34	63
	Br^-	35			80
cadmio		48			128
	Mn^{2+}	25		30	

(Preselección Valencia 2010)

De acuerdo con los conceptos de:

▪ Número atómico → indica el número de protones o de electrones de un átomo neutro.

▪ Número másico → indica el número de protones + neutrones de un átomo.

▪ Especie Cu^{2+} (cobre)

Si $A = 63$ y la especie tiene 34 neutrones, posee (63 – 34) = 29 protones.

Si tiene 29 protones y la carga es +2, la especie posee (29 – 2) = 27 electrones.

▪ Especie Br^- (bromo)

Si posee 35 protones y la carga es –1, la especie tiene (35 + 1) = 36 electrones.

Si $A = 80$ y la especie tiene 35 protones, posee (80 – 35) = neutrones 45.

▪ Especie cadmio (Cd):

Si el átomo tiene 48 protones y es neutro, también posee 48 electrones.

Si $A = 128$ y la especie tiene 48 protones, posee (128 – 48) = neutrones 80.

▪ Especie Mn^{2+} (manganeso)

Si tiene 25 protones y la carga es +2, la especie posee (25 – 2) = 23 electrones.

Si tiene 25 protones y 23 neutrones, $A = (25 + 23) = 48$.

La tabla completa es:

Nombre	Especie	Protones	Electrones	Neutrones	Nº másico
cobre	Cu^{2+}	29	27	34	63
bromo	Br^-	35	36	45	80
cadmio	Cd	48	48	80	128
manganeso	Mn^{2+}	25	23	30	48

11.32. Complete la siguiente tabla:

Nº atómico	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
49	**In**		**In^+**
52	**Te**		**Te^{2-}**
56	**Ba**		**Ba**
83	**Bi**		**Bi**

(Preselección Valencia 2010)

▪ El elemento cuyo símbolo es In y número atómico 49 es el indio cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1$. La configuración electrónica del ion In^+ es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$ ya que pierde el electrón del orbital $5p$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Te y número atómico 52 es el telurio cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^4$. La configuración electrónica del ion Te^{2-} es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$ ya que gana dos electrones y completa el orbital $5p$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Ba y número atómico 56 es el bario cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $6s^2$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Bi y número atómico 83 es el bismuto cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^3$.

La tabla completa es:

Nº atómico	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
49	In	indio	In^+ [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$
52	Te	telurio	Te^{2-} [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$
56	Ba	bario	Ba [Xe] $6s^2$
83	Bi	bismuto	Bi [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^3$

11.33. Complete la siguiente tabla:

Nº atómico	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
33	**As**		**As^{3-}**
52	**Te**		**Te**
81	**Tl**		**Tl**
82	**Pb**		**Pb^{2+}**

(Preselección Valencia 2011)

▪ El elemento cuyo símbolo es As y número atómico 33 es el arsénico cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$. La configuración electrónica del ion As^{3-} es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ ya que gana tres electrones y completa el orbital $4p$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Te y número atómico 52 es el telurio cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^4$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Tl y número atómico 81 es el talio cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^1$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Pb y número atómico 82 es el plomo cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^2$. La configuración electrónica del ion Pb^{2+} es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}$ ya que pierde los dos electrones del orbital $6p$.

La tabla completa es:

Nº atómico	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie
33	As	arsénico	As^{3-} [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
52	Te	telurio	Te [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$
81	Tl	talio	Tl [Xe] $6s^2$
82	Pb	plomo	Pb^{2+} [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}$

11.34. Complete la siguiente tabla:

Z	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie	Grupo
31	Ga		Ga	
34	Se		Se^{2-}	
50	Sn		Sn^{2+}	
83	Bi		Bi	

(Preselección Valencia 2012)

▪ El elemento cuyo símbolo es Ga y número atómico 31 es el galio cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 13.

▪ El elemento cuyo símbolo es Se y número atómico 34 es el selenio cuya configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$, la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 16. La configuración electrónica del ion Se^{2-} es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ ya que gana dos electrones y completa el orbital $4p$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Sn y número atómico 50 es el estaño cuya configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$, la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 14. La configuración electrónica del ion Sn^{2+} es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$ ya que pierde los dos electrones del orbital $5p$.

▪ El elemento cuyo símbolo es Bi y número atómico 83 es el bismuto cuya configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^3$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 15.

La tabla completa es:

Z	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de la especie	Grupo
31	Ga	galio	Ga [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$	13
34	Se	selenio	Se^{2-} [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$	16
50	Sn	estaño	Sn^{2+} [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$	14
83	Bi	bismuto	Bi [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}\ 6p^3$	15

11.35. Un cocinero usa el horno microondas para calentar su comida. La longitud de onda de la radiación es de 12,0 cm.
a) ¿Cuál es la energía de un fotón de esa radiación?
b) Si usa un horno de 800 W de potencia ¿Cuántos tiempo necesitaría este horno para calentar 100 g de agua a 25 °C hasta 75 °C?
c) ¿Cuántos fotones se consumen en el proceso?

(Castilla-La Mancha 2014)

a) La energía correspondiente a un fotón se calcula mediante la ecuación de Planck (1900):

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

El valor de esa energía es:

$$E = \frac{(6{,}626\cdot10^{-34}\ \text{J s})\cdot(2{,}998\cdot10^{8}\ \text{m s}^{-1})}{12{,}0\ \text{cm}}\cdot\frac{10^2\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 1{,}66\cdot10^{-24}\ \text{J}$$

b) El calor necesario para calentar esa cantidad de agua se calcula mediante la ecuación:

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O}\ C_{H_2O}\ (T - T_0)$$

El calor abosrbido por el agua y suministrado por el microondas es:

$$Q_{H_2O} = 100\ \text{g}\cdot(4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ °\text{C}^{-1})\cdot(75-25)\ °\text{C} = 2{,}09\cdot10^4\ \text{J}$$

Relacionando esta energía con la potencia del horno de 800 W se obtiene el tiempo de calentamiento:

$$2{,}09\cdot10^4\ \text{J}\cdot\frac{1\ \text{s}}{800\ \text{J}} = 26{,}1\ \text{s}$$

c) Relacionando la energía necesaria para calentar el agua con la correspondiente a un fotón se calcula el número de fotones necesarios para la operación:

$$2{,}09\cdot10^{4}\ \text{J}\cdot\frac{1\ \text{fotón}}{1{,}66\cdot10^{-24}\ \text{J}} = 1{,}26\cdot10^{28}\ \text{fotones}$$

11.36. Como es conocido, el efecto fotoeléctrico es el fenómeno en el que los fotones de un haz de luz impactan con los electrones de un metal, en el choque ceden toda su energía a los electrones y los expulsan hacia otros átomos. Este movimiento de los electrones durante el proceso es el que origina la corriente eléctrica. Suponga que encarga, dentro de unos años, a un amigo ingeniero que diseñe un interruptor que trabaje mediante efecto fotoeléctrico. Como tiene conocimientos amplios sobre este proceso, le indica que el metal que desea emplear requiere $6{,}70\cdot10^{-19}$ J/átomo para arrancar de él un electrón. Responda justificadamente:
a) ¿Funcionará el interruptor cuando choque con el metal luz de longitud de onda igual o mayor a 540 nm?
b) ¿Cuál será la longitud de onda máxima posible a emplear?

(Murcia 2016)

a-b) La longitud de onda máxima del fotón necesario para que se produzca efecto fotoeléctrico se calcula mediante la ecuación de Planck (1900):

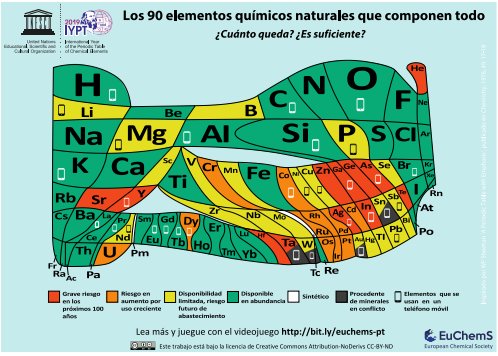
$$E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

El valor de la longitud de onda máxima o crítica, λ_0, es:

$$\lambda_0 = \frac{(6{,}626\cdot10^{-34}\ \text{J s})\cdot(2{,}998\cdot10^{8}\ \text{m s}^{-1})}{6{,}70\cdot10^{-19}\ \text{J}}\cdot\frac{10^{9}\ \text{nm}}{1\ \text{m}} = 296\ \text{nm}$$

Como se cumple que, $\lambda > \lambda_0$, no se produce el efecto fotoeléctrico y, por tanto, el interruptor no funciona.

11.37. El año 2019 ha sido declarado el Año Internacional de la Tabla Periódica (IYPT2019) y la Sociedad Europea de Química (EuChemS), ha diseñado esta Singular Tabla Periódica esperando que estimule a la reflexión y, en última instancia, a la acción. Esta tabla nos indica que los telefonos inteligentes (smartphones) que se están utilizando en la actualidad se compone de unos 30 elementos, de los cuales, la mitad, pueden ser motivo de preocupación en los próximos años debido a que su escasez va en aumento. Cada mes, solamente en la Unión Europea, unos 10 millones de teléfonos inteligentes (smartphones) son desechados y/o reemplazados. Es por lo que, necesitamos examinar nuestras políticas de residuos y reciclar correctamente tales artículos. Ya que de lo contrario corremos el riesgo de ver que muchos de los elementos naturales que integran el mundo que nos rodea se agoten, ya sea debido a suministros limitados, su ubicación en zonas de conflicto, o nuestra incapacidad de reciclarlos completamente.



En este problema trabajaremos con algunos de esos elementos que componen un smartphone...
Tierras raras es el nombre común de 17 elementos químicos, algunos de ellos se utilizan en pequeñas cantidades para producir los colores en la pantalla de los telefonos inteligentes (smartphones). Conociendo que un electrón en la capa de valencia del átomo de uno de estos elementos, en estado fundamental, tiene los números cuánticos $n = 4$, $l = 2$, $m_l = -2$, $m_s = +½$. Y suponiendo que no hay otro electrón con la misma energía, indique, justificando la respuesta, el símbolo de dicho elemento, grupo y bloque al que pertenece.

(Galicia 2019)

Los valores posibles de los números cuánticos son:

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1) \quad \rightarrow \quad l = \begin{cases} 0 \rightarrow \text{orbital } s \\ 1 \rightarrow \text{orbital } p \\ 2 \rightarrow \text{orbital } d \\ 3 \rightarrow \text{orbital } f \\ 4 \rightarrow \text{orbital } g \end{cases}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \pm l$$

$$m_s = \pm ½$$

Si un electrón de la capa de valencia de un átomo en su estado fundamental tiene los siguientes valores de números cuánticos:

$n = 4$ → se trata de un orbital del cuarto nivel de energía (periodo 4)

$l = 2$ → ser trata de un orbital d (bloque d, metales de transición)

$m_l = -2$ $\qquad$ $m_s = +½$

Suponiendo que los orbitales d comienzan a ocuparse por aquél al que le corresponde el número cuántico $m_l = -2$ y, teniendo en cuenta el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

y suponiendo que, en primer lugar entran en los orbitales los electrones con espín positivo, $m_s = +½$, el elemento en cuestión ocupa el primer orbital del bloque d, luego pertenece al grupo 3 de la tabla periódica, por tanto, se trata del elemento itrio cuyo símbolo es Y, que, según la tabla periódica publicada por Euchems, es un elemento utilizado en los smartphones.

11.38. El estado electrónico fundamental del átomo de hidrógeno se puede escribir como $1s^1$ indicando que el único electrón reside en el orbital 1*s*. Si se le aporta suficiente energía al átomo se le puede promover a un orbital de mayor energía como el 2*p* o el 3*p*. La energía de un electrón en el átomo de hidrógeno viene dada por:

$$E_n = -R_H Z^2/n^2$$

donde R_H es la constante de Rydberg (–2,179·10^{-18} J), *Z* es el número de protones en el núcleo del átomo y *n* es el número cuántico principal involucrado.

a) Calcule la energía de un electrón en un orbital 2*p* de un átomo de hidrógeno excitado.

b) Calcule la energía necesaria para una transición 1*s* → 2*p* en el átomo de hidrógeno.

c) Calcule la energía de ionización de un ion helio, He^+.

d) Cuando un electrón pasa de un nivel superior a otro inferior desprende energía en forma de luz. La frecuencia de esa luz, *ν*, está relacionada con la diferencia de energía entre los dos niveles, Δ*E*, según:

$$\Delta E = h\,\nu$$

donde *h* es la constante de Planck (6,626·10^{-34} J s).

Calcule la frecuencia de la luz emitida en la transición 2*p* → 1*s* en el átomo de hidrógeno (llamada línea α-Lyman del hidrógeno).

e) La supernova E0102-72, a 200.000 años-luz de la Tierra, muestra un contenido en oxígeno un billón de veces superior al de la Tierra. Allí la temperatura es de millones de kelvin lo que provoca que el oxígeno se encuentre en formas iónicas como O^{7+}. Esto se ha detectado por la frecuencia de su línea α-Lyman (transición de *n* = 2 a *n* = 1). Calcule la frecuencia línea α-Lyman del ion O^{7+}.

f) ¿Qué otro elemento presenta su línea α-Lyman a 2,471·10^{17} Hz? Calcule *Z* e indique de qué elemento se trata.

(Murcia 2019)

a) La energía de un electrón de un átomo de hidrógeno excitado a un orbital $2p$ es:

$$E_{2p} = -(2{,}179 \cdot 10^{-18}\ \text{J}) \cdot \frac{1}{2^2} = -5{,}448 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

b) La variación de energía asociada al salto $1s \rightarrow 2p$ es:

$$\Delta E = -(2{,}179\cdot 10^{-18}\ \text{J})\cdot\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{1}\right) = 1{,}634\cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

El signo positivo de la energía se debe a que se absorbe energía para que se produzca el salto.

c) La ionización de una especie implica el salto electrónico desde el orbital en el que se encuentra el electrón hasta ∞. La variación de energía asociada a ese salto, $1s \rightarrow \infty$, es:

$$\Delta E = -(2{,}179\cdot 10^{-18}\ \text{J})\cdot\left(\frac{2}{\infty}-\frac{2^2}{1}\right) = 8{,}716\cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

El signo positivo de la energía se debe a que se absorbe energía para que se produzca el salto.

d) La frecuencia asociada al salto electrónico $2p \rightarrow 1s$, cuya energía se ha calculado en el apartado b) es:

$$\nu = \frac{1{,}634\cdot 10^{-18}\ \text{J}}{6{,}626\cdot 10^{-34}\ \text{J s}} = 2{,}466\cdot 10^{15}\ \text{Hz}$$

e) La variación de energía asociada al salto $2s \rightarrow 1s$ para el ion O^{7+} es:

$$\Delta E = -(2{,}179\cdot 10^{-18}\ \text{J})\cdot\left(\frac{7^2}{2^2}-\frac{7^2}{1}\right) = 8{,}008\cdot 10^{-17}\ \text{J}$$

La frecuencia asociada a este salto electrónico es:

$$\nu = \frac{8{,}008\cdot 10^{-17}\ \text{J}}{6{,}626\cdot 10^{-34}\ \text{J s}} = 1{,}209\cdot 10^{17}\ \text{Hz}$$

f) La variación de energía asociada al salto $2s \rightarrow 1s$ con la frecuencia propuesta es:

$$\Delta E = (6{,}626\cdot 10^{-34}\ \text{J s})\cdot(2{,}471\cdot 10^{17}\ \text{Hz}) = 1{,}637\cdot 10^{-16}\ \text{J}$$

Sustituyendo en la ecuación de la energía de un nivel cuántico se obtiene el valor de Z que identifica al elemento en cuestión:

$$1{,}637\cdot 10^{-16}\ \text{J} = -(2{,}179\cdot 10^{-18}\ \text{J})\cdot\left(\frac{Z^2}{2^2}-\frac{Z^2}{1}\right) \qquad \rightarrow \qquad Z = 10$$

El elemento cuyo número atómico, $Z = 10$ es el neón (Ne).

12. TABLA PERIÓDICA

12.1. Imagine un proceso en el que los átomos de litio, Li, emitieran rayos α (partículas de He^{2+}). Basándose solamente en la energía de los electrones descrita por el modelo de Bohr:
a) Juzgue si en dicho proceso se absorbe o se desprende energía y en qué medida (determínelo cuantitativamente).
Dato: La energía correspondiente a cada una de las órbitas (según el modelo de Bohr) viene dada por la expresión:

$$E = -13{,}6\ Z^2/n^2$$

b) ¿Cómo sería la diferencia entre las energías de ionización del átomo de litio y de la especie resultante?
c) Calcule la relación porcentual que existiría entre el tamaño de la especie resultante y el tamaño del átomo de litio.

(Murcia 1999)

a) La ecuación correspondiente al proceso propuesto es:

$${}_3\text{Li} \rightarrow {}_2\text{He}^{2+} + {}_1\text{H}^{2-}$$

Teniendo en cuenta que la partícula α se emite y que las estructuras electrónicas son:

- ${}_3\text{Li} \rightarrow 1s^2\ 2s^1$, luego $Z = 3$ y $n = 2$
- ${}_1\text{H}^{2-} \rightarrow 1s^2\ 2s^1$, luego $Z = 1$ y $n = 2$

Las energías de cada especie son:

$$E_{\text{Li}} = 2\left(-13{,}6 \cdot \frac{3^2}{1^2}\right) + \left(-13{,}6 \cdot \frac{3^2}{2^2}\right) = -275{,}8\ \text{eV}$$

$$E_{\text{H}^{2-}} = 2\left(-13{,}6 \cdot \frac{1^2}{1^2}\right) + \left(-13{,}6 \cdot \frac{1^2}{2^2}\right) = -30{,}4\ \text{eV}$$

La variación de energía asociada al proceso es:

$$\Delta E = E_{\text{H}^{2-}} - E_{\text{Li}} = (-30{,}4\ \text{eV}) - (-275{,}8\ \text{eV}) = 244{,}8\ \text{eV}$$

Como se observa, $\Delta E > 0$, por tanto, se trata de un proceso endotérmico.

b) La energía de ionización de un átomo, E_i, corresponde al salto electrónico desde n_1 = valor del número cuántico principal del electrón diferenciador hasta $n_2 = \infty$.

$$E_\text{i} = E_\infty - E_\text{n} = 13{,}6\frac{Z^2}{n^2}$$

Las energías de ionización de cada especie son:

$$E_\text{i}(\text{H}^{2-}) = -13{,}6 \cdot \frac{1^2}{2^2} = -3{,}4\ \text{eV} \qquad E_\text{i}(\text{Li}) = -13{,}6 \cdot \frac{3^2}{2^2} = -30{,}6\ \text{eV}$$

La diferencia entre ambas es:

$$E_\text{i}(\text{Li}) - E_\text{i}(\text{H}^{2-}) = 30{,}6\ \text{eV} - 3{,}4\ \text{eV} = 27{,}2\ \text{eV}$$

Valor diferente a la variación de energía asociada al proceso del apartado anterior.

c) La ecuación que proporciona el tamaño de los átomos en el modelo de Bohr es:

$$r = k\frac{n^2}{Z}$$

siendo k una constante, Z el número atómico del elemento y n el número cuántico principal del electrón diferenciador.

Los tamaños de ambos átomos son:

$$r_{H^{2-}} = k\frac{2^2}{1} = 4k \qquad r_{Li} = k\frac{2^2}{3} = \frac{4}{3}k$$

La relación entre los tamaños expresada como porcentaje es:

$$\frac{r_{H^{2-}}}{r_{Li}} = \frac{4k}{\frac{4}{3}k} \cdot 100 = 300\ \%$$

12.2. Se dispone de 12,80 g de un óxido de hierro que por un proceso de reducción originan 7,66 g de hierro. El rendimiento de este proceso ha sido del 85,58 %.
a) Determine la fórmula del óxido de hierro.
b) Nombre el óxido obtenido de dos formas (dos nomenclaturas).
c) Indique las valencias iónicas del hierro y del oxígeno en este óxido.
d) Escriba las configuraciones electrónicas de los iones resultantes del apartado c.

(Extremadura 1999)

a) La masa de Fe que se debería de haber obtenido teniendo en cuenta el rendimiento dado es:

$$7{,}66\ \text{g Fe} \cdot \frac{100\ \text{g Fe (teórico)}}{85{,}58\ \text{g Fe (real)}} = 8{,}95\ \text{g Fe}$$

La masa de O que contiene el óxido es:

$$12{,}80\ \text{g óxido} - 8{,}95\ \text{g Fe} = 3{,}85\ \text{g O}$$

La fórmula empírica del óxido de hierro es:

$$\frac{3{,}85\ \text{g O}}{8{,}95\ \text{g Fe}} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} = \frac{3\ \text{mol O}}{2\ \text{mol Fe}} \quad \rightarrow \quad \text{Fórmula empírica: } Fe_2O_3$$

b) El nombre que corresponde al compuesto Fe_2O_3 es óxido de hierro(III) o trióxido de dihierro.

c) La valencia iónica de un elemento viene dada por el número de electrones que gana o pierde para formar un ion estable. En este caso, al tratarse de hierro(III) quiere decir se forma el catión Fe^{3+}, por lo que átomo de Fe pierde tres electrones y la valencia iónica es +3. Como se tiene un óxido, se forma el anión O^{2-}, el átomo de O gana dos electrones y la valencia iónica es –2.

d) El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$, y si gana dos electrones se transforma en el ion O^{2-}, y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [He] $2s^2\ 2p^6$.

El hierro (Fe) es un elemento que pertenece al grupo 8 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^6$, y pierde tres electrones, los dos del orbital $4s$ y uno de uno de los orbitales $3d$, se transforma en el ion Fe^{3+}, cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^5$.

12.3. Si fuese aplicable el modelo atómico de Bohr, calcule cuál debería ser la segunda energía de ionización para el litio, de acuerdo con dicho modelo.
(Dato. La energía de ionización del hidrógeno es $2{,}179 \cdot 10^{-18}$ J).

(Murcia 2000)

La energía de ionización del hidrógeno es:

$$E_i(\text{H}) = 2{,}179 \cdot 10^{-18}\ \frac{\text{J}}{\text{átomo}} \cdot \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{átomos}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 1.312\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La expresión que permite calcular la energía de ionización (kJ mol^{-1}) de un elemento es:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

La segunda ionización del litio corresponde al proceso:

$$Li^+(g) \rightarrow Li^{2+}(g) + e^-$$

La estructura electrónica del Li^+ es $1s^2$, por tanto, $n = 1$.

Como el Li^+ no es un átomo hidrogenoide será necesario calcular su carga nuclear efectiva. Al electrón $1s^2$ solo le apantalla el electrón $1s^1$, por lo que aplicando la segunda regla de Slater para el cálculo de constantes de apantallamiento:

> "Para cada electrón con n igual al electrón apantallado la contribución es 0,35 por cada electrón apantallado, excepto para el $1s$ que dicha contribución es 0,31".

Por tanto, se obtiene que la constante de apantallamiento para el Li^+ es 0,31.

La carga nuclear efectiva se obtiene restando a la carga nuclear la constante de apantallamiento:

$$Z_{ef} = Z - \sigma = 3 - 0{,}31 = 2{,}69$$

El valor de la energía de ionización es:

$$E_i(Li^+) = (1.312 \text{ kJ mol}^{-1}) \cdot \frac{2{,}69^2}{1^2} = 9.494 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Este valor es superior al encontrado en la bibliografía para la segunda energía de ionización del litio, 7.297 kJ mol^{-1}, lo cual quiere decir que el modelo de Bohr no es aplicable en este caso.

12.4. La primera energía de ionización del Na es de 500 kJ mol^{-1}. Calcule la energía necesaria para extraer un electrón a un átomo de sodio.

(Valencia 2001)

La ionización del sodio viene dada por la siguiente ecuación química:

$$Na(g) + E_i \rightarrow Na^+(g) + e^-$$

El valor de E_i para un único átomo es:

$$E_i = 500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ átomo}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 8{,}30 \cdot 10^{-19} \text{ J átomo}^{-1}$$

12.5. Ordene, dentro de cada pareja:
a) La especie de mayor tamaño: Na^+ y F^-; N^{3-} y F^-; N y O; Si y N; Fe^{2+} y Fe^{3+}.
b) La especie de mayor energía de ionización: Na y Be; Mg y Al; Al y C; N y O; S y F.

(Valencia 2001)

Las configuraciones electrónicas de todas las especies propuestas son:

▪ El sodio (Na) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 11. La configuración electrónica del ion Na^+ es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que cede el electrón del subnivel $3s$.

▪ El flúor (F) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 9. La configuración electrónica del ion F^- es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que capta un electrón y completa el subnivel $2p$.

▪ El nitrógeno (N) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 7. La configuración electrónica del ion N^{3-} es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que capta tres electrones y completa el subnivel $2p$.

▪ El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 8.

▪ El silicio (Si) es un elemento que pertenece al grupo 14 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 14.

▪ El hierro (Fe) es un elemento que pertenece al grupo 8 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 26. Si pierde los dos electrones del subnivel $4s$ se transforma en el ion Fe^{2+} cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^6$, y si además, pierde uno de los electrones del subnivel $3d$ se transforma en el ion Fe^{3+} cuya configuración electrónica es [Ar] $3d^5$.

a) El tamaño de una especie aumenta al aumentar el valor del número cuántico principal n y disminuye al aumentar número atómico y con ello su carga nuclear efectiva, Z_{ef}.

$Z_{ef} = Z - \sigma$ siendo σ la constante de apantallamiento.

<u>$Na^+ - F^-$</u>

Se trata de especies isoelectrónicas, que tienen idéntica estructura electrónica, y por ello, tienen la misma constante de apantallamiento, σ, sin embargo, la carga nuclear efectiva, Z_{ef} es mayor en el ion sodio que tiene mayor número atómico Z.

Ambos iones tienen el mismo valor de $n = 2$, sin embargo, como Z_{ef} (Na^+) > Z_{ef} (F^-), el tamaño del F^- es mayor que el del Na^+.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios (pm) son, F^- (133) > Na^+ (99).

<u>$N^{3-} - F^-$</u>

Se trata de especies isoelectrónicas, que tienen idéntica estructura electrónica, y por ello, tienen la misma constante de apantallamiento σ, sin embargo, la carga nuclear efectiva, Z_{ef} es mayor en el ion fluoruro que tiene mayor número atómico Z.

Ambos iones tienen el mismo valor de n = 2, sin embargo, como Z_{ef} (F^-) > Z_{ef} (N^{3-}), el tamaño del N^{3-} es mayor que el del F^-.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios (pm) son, N^{3-} (171) > F^- (133).

<u>N – O</u>

Se trata de átomos que pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, sin embargo, como Z_{ef} (O) > Z_{ef} (N), el tamaño del N es mayor que el del O.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios (pm) son, N (75) > O (73).

<u>Si – N</u>

Se trata de átomos que pertenecen a diferente periodo por lo que el factor n es determinante a la hora de determinar el tamaño del átomo. Como n (Si) > n (N), el tamaño del Si es mayor que el del N.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios (pm) son, Si (117) > N (75).

<u>$Fe^{2+} - Fe^{3+}$</u>

Como se observa, el factor n no es determinante a la hora de determinar el tamaño de la especie, sin embargo, la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, es mayor para el ion Fe^{3+} ya que su constante de apantallamiento σ es menor. Por tanto, como Z_{ef} (Fe^{2+}) < Z_{ef} (Fe^{3+}), el tamaño del Fe^{2+} es mayor que el del Fe^{3+}.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios (pm) son, Fe^{2+} (77) > Fe^{3+} (65).

b) La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Para los elementos propuestos se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	Be	C	N	O	F	Na	Mg	Al	S
Z	4	6	7	8	9	11	12	13	16
Estr. Elect.	[He] $2s^2$	[He] $2s^2 2p^2$	[He] $2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^4$	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^1$	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2 3p^4$
Z_{ef} (aprox.)	2	4	5	6	7	1	2	3	6
n	2	2	2	2	2	3	3	3	3

<u>Na – Be</u>

El sodio tiene $n = 3$ y el berilio $n = 2$. Además, Z_{ef} (Be) > Z_{ef} (Na), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2) que el segundo (s^1). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, Be tiene mayor energía de ionización que Na.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, Be (900) > Na (496).

<u>Mg-Al</u>

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 3$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (Al) > Z_{ef} (Mg), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^1) que el segundo (s^2). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del Al debería ser mayor que la del Mg, sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el único electrón p^1 del aluminio se encuentra bien protegido por los electrones s^2 y los internos y se necesita menos energía para arrancar ese electrón p^1 que para quitar uno de los electrones s^2 apareados del mismo nivel de energía. Por tanto, Mg tiene mayor energía de ionización que Al.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, Mg (738) > Al (578).

<u>Al – C</u>

El aluminio tiene $n = 3$ y el carbono $n = 2$. Además, Z_{ef} (C) > Z_{ef} (Al), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^2) que el segundo (s^2p^1). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, C tiene mayor energía de ionización que Al.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, C (1.087) > Al (578).

<u>N – O</u>

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (O) > Z_{ef} (N), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^4) que el segundo (s^2p^3). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del O debería ser mayor que la del N, sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el nitrógeno, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el oxígeno tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón. De acuerdo con lo expuesto, N tiene mayor energía de ionización que O.

Nitrógeno			
$2s$	$2p$		
↑↓	↑	↑	↑

Oxígeno			
$2s$	$2p$		
↑↓	↑↓	↑	↑

Consultando la bibliografía, se ve que, los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, N (1.402) > **O** (1.314).

S – F

El azufre tiene $n = 3$ y el flúor $n = 2$. Además, Z_{ef} (F) > Z_{ef} (S), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^5) que el segundo (s^2p^4). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, F tiene mayor energía de ionización que S.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, F (1.681) > S (1.000).

12.6. Sabiendo que la energía del electrón del átomo del hidrógeno, en su estado fundamental, es –13,6 eV, calcule:
a) La energía de ionización de los cuatro primeros átomos hidrogenoides en su estado no excitado.
b) ¿Cuál de estos cuatro átomos puede tener un electrón con mayor velocidad? Incluya la posibilidad de cualquier estado de excitación.
c) Cada uno de estos átomos está caracterizado por un espectro de emisión en el cual existen varias líneas comunes a todos ellos. De estas, ¿cuál es la energía correspondiente a la línea de frecuencia más alta?
Suponga aplicable el modelo atómico de Bohr a cualquier átomo hidrogenoide.
(Se consideran átomos hidrogenoides a los que disponen de un electrón y un cierto número de protones).
(Murcia 2002)

a) La ionización de un átomo hidrogenoide supone el salto electrónico desde $n_1 = 1$ hasta $n_2 = \infty$. Teniendo en cuenta que la energía de un electrón en un nivel cuántico viene dada por la expresión:

$$E = -13{,}6\frac{Z^2}{n^2}$$

La energía de ionización (eV) vendrá dada por la expresión:

$$E_i = E_\infty - E_1 = 13{,}6\frac{Z^2}{1^2} = 13{,}6\ Z^2$$

Cambiando a unidades del S.I.:

$$E_i = 13{,}6\ Z^2\frac{\text{eV}}{\text{átomo}}\cdot\frac{1{,}602\cdot10^{-19}\ \text{J}}{1\ \text{eV}}\cdot\frac{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{átomos}}{1\ \text{mol}}\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 1.312\ Z^2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Las energías de ionización de los cuatro primeros átomos hidrogenoides serán:

$$E_{i_1} = 1.312\cdot1^2 = 1.312\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad E_{i_2} = 1.312\cdot2^2 = 5.248\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$E_{i_3} = 1.312\cdot3^2 = 11.808\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad E_{i_4} = 1.312\cdot4^2 = 20.992\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) En el modelo de Bohr se cumple que:

$$\left.\begin{aligned}\frac{mv^2}{r} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r^2}\\ mvr &= n\frac{h}{2\pi}\end{aligned}\right\} \longrightarrow \quad v = \frac{Ze^2}{2h\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{n}$$

Para los átomos hidrogenoides $n = 1$, y si se establece la comparación entre átomos hidrogenoides que se encuentran en un estado excitado tal que el valor de n es el mismo para todos ellos, la velocidad de un

electrón en cualquiera de estos átomos solo depende del valor de Z. Por tanto, se mueve con mayor velocidad el electrón que se encuentre en el átomo hidrogenoide con mayor valor de Z.

c) La frecuencia más alta le corresponde al salto electrónico entre los niveles cuánticos $n_1 = 1$ y $n_2 = \infty$. La energía de ese salto electrónico coincide con la primera energía de ionización del átomo según se ha demostrado en el apartado a).

12.7. Explique las diferencias entre las energías de ionización (eV) de las parejas siguientes:
a) Na (5,1) y Ne (21,6)
b) Li (5,4) y Be (9,3)
c) Be (9,3) y B (8,3)

(Valencia 2002)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Para los elementos propuestos se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	Li	Be	B	Ne	Na
Z	3	4	5	10	11
Estr. Elect.	[He] $2s^1$	[He] $2s^2$	[He] $2s^2\ 2p^1$	[He] $2s^2\ 2p^6$	[Ne] $3s^1$
Z_{ef} (aprox.)	1	2	3	8	1
n	2	2	2	2	3

a) Los elementos Na y Ne pertenecen a los periodos $n = 3$ y $n = 2$, respectivamente. Además, Z_{ef} (Ne) > Z_{ef} (Na), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^6) que el segundo (s^1). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, se confirma que E_i(Ne) = 21,8 eV > E_i(Na) = 5,1 eV.

b) Los elementos Li y Be tienen $n = 2$, por lo que este factor no influye al comparar las energías de ionización. Sin embargo, Z_{ef} (Be) > Z_{ef} (Li), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2) que el segundo (s^1). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, se confirma que E_i(Be) = 9,3 eV > E_i(Li) = 5,4 eV.

c) Los elementos Be y B pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (B) > Z_{ef} (Be), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^1) que el segundo (s^2). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del B debería ser mayor que la del Be, sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el único electrón p^1 del aluminio se encuentra bien protegido por los electrones s^2 y los internos y se necesita menos energía para arrancar ese electrón p^1 que para quitar uno de los electrones s^2 apareados del mismo nivel de energía. Por tanto, teniendo en cuenta lo expuesto, se confirma que E_i(Be) = 9,3 eV > E_i(B) = 8,3 eV.

12.8. Considere los elementos A, B y C, cuyos números atómicos son 12, 16 y 17, respectivamente. A partir de sus configuraciones electrónicas contesta de manera razonada las siguientes cuestiones:
a) Indique el ion más estable que formará cada uno de los tres elementos.
b) La estequiometría más probable para el compuesto formado por la combinación de A y C.

(Valencia 2003)

Las configuraciones electrónicas de los elementos $_{12}$A, $_{16}$B y $_{16}$B son, respectivamente:

$_{12}\text{A} \rightarrow [\text{Ne}]\ 3s^2$ $\qquad$ $_{16}\text{B} \rightarrow [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^4$ $\qquad$ $_{17}\text{C} \rightarrow [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^5$

a) El ion más estable de cada elemento debe tener configuración electrónica con capa llena o semillena de electrones.

▪ Si el elemento $_{12}$A pierde los dos electrones del orbital $3s$ y se transforma en el ion A^{2+}, adquiriendo una configuración electrónica, muy estable, de gas noble:

$$[\text{Ne}]\ 3s^2 - 2\ e^- \rightarrow [\text{He}]\ 2s^2\ 2p^6$$

▪ Si el elemento $_{16}$B capta dos electrones y se transforma en el ion B^{2-}, adquiriendo una configuración electrónica, muy estable, de gas noble:

$$[\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^4 + 2\ e^- \rightarrow [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^6$$

▪ Si el elemento $_{17}$C capta un electrón y se transforma en el ion C^-, adquiriendo una configuración electrónica, muy estable, de gas noble:

$$[\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^5 + e^- \rightarrow [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^6$$

b) La estequiometría del compuesto formado entre los elementos A y C es AC_2 ya que el elemento A cede dos electrones y el elemento C gana un electrón para formar ambos un ion estable y de esa forma se cumple la condición de electroneutralidad.

12.9. Relacione de forma razonada los valores de la primera energía de ionización (kJ mol^{-1}) 496, 1.680 y 2.008 con los elementos de número atómico 9, 10 y 11.

(Valencia 2003)

Las configuraciones electrónicas abreviadas de los elementos de número atómico 9, 10 y 11 son, respectivamente:

$$Z = 9 \rightarrow [\text{He}]\ 2s^2\ 2p^5 \qquad Z = 10 \rightarrow [\text{He}]\ 2s^2\ 2p^6 \qquad Z = 11 \rightarrow [\text{Ne}]\ 3s^1$$

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_\text{i} = 1.312\,\frac{Z_\text{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_\text{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_\text{ef} = Z - \#\ e^-\ \text{internos} = \#\ e^-\ \text{externos}$$

El elemento con $Z = 11$, tiene $n = 3$ y el menor número de electrones de valencia por lo que le corresponde el menor valor de propuesto, $E_\text{i}(11) = 496$ kJ mol^{-1}.

Los elementos con $Z = 10$ y 9, tienen el mismo valor de $n = 2$, sin embargo, Z_ef (10) > Z_ef (9), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^6) que el segundo (s^2p^5), por tanto, les corresponden los valores, E_i (10) = 2.008 kJ mol^{-1} y E_i (9) = 1.680 kJ mol^{-1}.

12.10. Ordene las siguientes especies por su tamaño creciente, justificando la respuesta: Al^{3+}, O^{2-}, Mg^{2+}, F^-, Na^+, N^{3-}, Ne.

(Valencia 2003) (Valencia 2005) (Valencia 2007)

Las configuraciones electrónicas de las especies propuestas son:

▪ El aluminio (Al) es un elemento que pertenece al grupo 13 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 13. La configuración electrónica del ion Al^{3+} es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que cede los tres electrones de los orbitales $3s$ y $3p$.

▪ El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número

atómico es 8. La configuración electrónica del ion O^{2-} es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que capta dos electrones y completa los orbitales $2p$.

▪ El magnesio (Mg) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 12. La configuración electrónica del ion Mg^{2+} es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que cede los dos electrones del orbital $3s$.

▪ El flúor (F) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 9. La configuración electrónica del ion F^- es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que capta un electrón y completa los orbitales $2p$.

▪ El sodio (Na) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 11. La configuración electrónica del ion Na^+ es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que cede el electrón del orbital $3s$.

▪ El nitrógeno (N) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 7. La configuración electrónica del ion N^{3-} es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que capta tres electrones y completa los orbitales $2p$.

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10.

Se trata de especies que tienen la misma configuración electrónica y que se denominan isoelectrónicas, por este motivo, todas tienen la misma constante de apantallamiento lo que hace que la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón más externo sea mayor en el núcleo con mayor número de protones (número atómico). En otras palabras, el tamaño de la especie decrece al aumentar el número atómico.

Las especies iónicas ordenadas por tamaño creciente son:

$$_{13}Al^{3+} < {}_{12}Mg^{2+} < {}_{11}Na^{+} < {}_{9}F^{-} < {}_{8}O^{2-} < {}_{7}N^{3-}$$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios iónicos (pm) son:

$$_{13}Al^{3+}\ (53) < {}_{12}Mg^{2+}\ (72) < {}_{11}Na^{+}\ (99) < {}_{9}F^{-}\ (133) < {}_{8}O^{2-}\ (140) < {}_{7}N^{3-}\ (171)$$

El valor del Ne (71 pm) se sale de la tendencia. Esto se debe a que se está comparando una especie atómica cuyo radio es un valor estimado, con especies iónicas, cuyos valores se han determinado experimentalmente mediante medidas en redes cristalinas.

12.11. Teniendo en cuenta los datos recogidos en la tabla, referentes a los átomos de tres elementos desconocidos X, Y, Z. Indique:

Elemento	*Z*	*A*
X	5	11
Y	19	39
Z	35	80

a) La composición de los núcleos de X e Y.
b) Las configuraciones electrónicas de X y Z. ¿De qué elementos se trata?
c) Dos isótopos de Y. Represéntelos.
d) El tipo de enlace y la fórmula más probable de la unión de X con Z.

(Canarias 2004)

a) De acuerdo con los conceptos de nº atómico (Z) y nº másico (A) son:

Z = nº de protones = nº de electrones (átomo neutro)

A = nº de protones + nº de neutrones

se puede escribir la siguiente tabla:

Elemento	nº atómico	nº másico	protones	neutrones
X	5	11	5	6
Y	19	39	19	20
Z	35	80	35	45

b) El elemento con $Z = 11$ tiene la configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^1$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 1 (es preciso tener en cuenta que el subnivel d no comienza a llenarse hasta el cuarto periodo) y el valor de $n = 3$ indica que pertenece al tercer periodo. Se trata del sodio (Na).

▪ El elemento con $Z = 35$ tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17 y el valor de $n = 4$ indica que pertenece al cuarto periodo. Se trata del bromo (Br).

c) Los isótopos del elemento Y deben tener el mismo número atómico 19 (igual número de protones), pero diferente número másico (diferente número de neutrones). Por ejemplo, dos isótopos de este elemento serían $^{39}_{19}Y$ y $^{40}_{19}Y$.

d) Si el átomo sodio cede el electrón del subnivel $3s$ se transforma en el ion Na^+ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [He] $2s^2\ 2p^6$.

Si el átomo de Br capta un electrón completa el subnivel $4p$ se transforma en el ion Br^- y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$.

De acuerdo con la condición de electroneutralidad ambos iones forman un compuesto iónico de fórmula NaBr.

12.12. A partir de los elementos de números atómicos 12, 17 y 37. Responda a las siguientes cuestiones:
a) ¿Qué elementos son: nombre, familia y periodo?
b) ¿Cuántos electrones desapareados tiene cada uno de ellos en su estado fundamental?
c) ¿Cuáles serían los iones más estables que se obtendrían a partir de los mismos?
d) ¿Cuál de ellos es el más electronegativo?

(Canarias 2004)

▪ Elemento $Z = 12$

a) Le corrresponde una configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^2$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 2 y el valor de $n = 3$ que pertenece al tercer periodo. Se trata del magnesio (Mg).

b) De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

la distribución de los electrones en el orbital $3s$ es:

$3s$
↑↓

Como se observa, no presenta electrones desapareados.

c) Si cede los dos electrones del orbital $3s$ se transforma en el ion Mg^{2+} y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ Elemento $Z = 17$

a) Le corrresponde una configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^2\ 3p^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17 (es preciso tener en cuenta que el subnivel d no comienza a llenarse hasta el cuarto periodo) y el valor de $n = 3$ que pertenece al tercer periodo. Se trata del cloro (Cl).

b) De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en los orbitales $3s$ y $3p$ es:

$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑

Como se observa, presenta un electrón desapareado.

c) Si capta un electrón completa el subnivel $3p$ se transforma en el ion Cl^- y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ Elemento $Z = 37$

a) Le corrresponde una configuración electrónica abreviada [Kr] $5s^1$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 1 y el valor de $n = 5$ que pertenece al quinto periodo. Se trata del rubidio (Rb).

b) De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund, la distribución de los electrones en el orbital $5s$ es:

$5s$
↑

Como se observa, presenta un electrón desapareado.

c) Si cede el electrón del orbital $5s$ se transforma en el ion Rb^+ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$.

d) La electronegatividad de un elemento aumenta en un:

- grupo al disminuir el valor del número cuántico principal n.
- periodo al aumentar el valor del número atómico (carga nuclear efectiva), Z_{ef}.

El tamaño del Rb ($n = 5$) con más capas electrónicas es mayor que los de Mg y Cl ($n = 3$). El Cl ($Z = 17$) tiene mayor número atómico que Mg ($Z = 12$), por este motivo tiene mayor carga nuclear efectiva. Por tanto, de los tres elementos propuestos, Cl es el elemento con mayor electronegatividad, ya que posee menor n y Z_{ef} más elevado.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de χ según Pauling son:

Rb (0,82) < Mg (1,31) < Cl (3,16)

12.13. Indique justificando brevemente la respuesta, en cada una de las siguientes parejas: Rb-Mg, Mg-Al, B-O, N-O, O-Te; el elemento que tiene:
a) Mayor tamaño.
b) Mayor energía de ionización.
c) Mayor electronegatividad.

(Valencia 2004) (Valencia 2007)

Para los elementos propuestos se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	B	N	O	Mg	Al	Rb	Te
Z	5	7	8	12	13	37	52
Estr. Elect.	[He] $2s^2\ 2p^1$	[He] $2s^2\ 2p^3$	[He] $2s^2\ 2p^4$	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^2\ 3p^1$	[Kr] $5s^1$	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$
Z_{ef} (aprox.)	3	5	6	2	3	1	6
n	2	2	2	3	3	5	5

a) El tamaño de un átomo aumenta en un:

- grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.
- periodo al disminuir el valor del número atómico y con ello su carga nuclear efectiva.

b) La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

c) La electronegatividad de un átomo aumenta en un:

- Grupo al disminuir el valor del número cuántico principal n.
- Periodo al aumentar el valor del número atómico.

Rb – Mg

- El tamaño del Rb ($n = 5$) con más capas electrónicas es mayor que el del Mg ($n = 3$).
- Mg (s^2) y Rb (s^1) tienen similares cargas nucleares efectivas, sin embargo, la energía de ionización del Mg ($n = 3$) es mayor que la del Rb ($n = 5$) ya que el factor determinante es el valor de n.
- La electronegatividad del Mg, con menor número atómico y similar carga efectiva, es mayor que la del Rb.

Mg – Al

Se trata de elementos del mismo periodo por lo que el factor determinante es la carga efectiva que es mayor en el Al que tiene más protones en su núcleo.

- El tamaño del Mg con menor carga efectiva (s^2) es mayor que el del Al.
- Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 3$, por lo que este factor no influye a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (Al) > Z_{ef} (Mg), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^1) que el segundo (s^2). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del Al debería ser mayor que la del Mg. Sin embargo, consultando la bibliografía, los valores de de la energía de ionización (kJ mol^{-1}) son, E_i(Mg) (738) > E_i(Al) (578). Esta anomalía se debe a que el único electrón p^1 del aluminio se encuentra bien protegido por los electrones s^2 y los internos. Por tanto, se necesita menos energía para arrancar ese electrón p^1 que para quitar uno de los electrones s^2 apareados del mismo nivel de energía.
- La electronegatividad del Al, con mayor número atómico y mayor carga efectiva, es mayor que la del Mg.

B – O

Se trata de elementos del mismo periodo por lo que el factor determinante es la carga efectiva que es mayor en el O que tiene más protones en su núcleo.

- El tamaño del B con menor carga efectiva (s^2p^1) es mayor que el del O.
- La energía de ionización del O con mayor carga efectiva (s^2p^4) es mayor que la del B.
- La electronegatividad del O, con mayor número atómico y mayor carga efectiva, es mayor que la del B.

N – O

Se trata de elementos del mismo periodo por lo que el factor determinante es la carga efectiva que es mayor en el O que tiene más protones en su núcleo.

- El tamaño del N con menor carga efectiva (s^2p^3) es mayor que el del O.
- Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte,

Z_{ef} (O) > Z_{ef} (N), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^4) que el segundo (s^2p^3). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del O debería ser mayor que la del N. Sin embargo, consultando la bibliografía, los valores de la energía de ionización (kJ mol^{-1}) son, E_i(N) (1.402) > E_i(O) (1.314). Esta anomalía se debe a que el nitrógeno, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el oxígeno tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón.

Nitrógeno			
2s	2p		
↑↓	↑	↑	↑

Oxígeno			
2s	2p		
↑↓	↑↓	↑	↑

▪ La electronegatividad del O, con mayor número atómico y mayor carga efectiva, es mayor que la del N.

<u>O – Te</u>

Se trata de elementos del mismo grupo, con la misma carga nuclear efectiva, por lo que el factor determinante es el número de capas electrónicas n.

▪ El tamaño del Te ($n = 5$) con más capas electrónicas es mayor que el del O ($n = 2$).

▪ La energía de ionización del O ($n = 2$) con menos capas electrónicas y, por tanto, con el electrón más externo más cerca del núcleo es mayor que la del Te ($n = 5$).

▪ La electronegatividad del O, con menos capas electrónicas, es mayor que la del Te.

Consultando la bibliografía se obtienen los siguientes valores para los elementos propuestos:

Elemento	B	N	O	Mg	Al	Rb	Te
r / pm	83	77	75	160	143	248	143
E_i / kJ mol^{-1}	801	1.402	1.314	738	578	403	869
χ	2,04	3,04	3,44	1,31	1,61	0,82	2,10

12.14. Teniendo en cuenta los datos recogidos en la tabla, referentes a los átomos de tres elementos desconocidos X, Y, Z:

Elemento	Z	A
X	14	28
Y	17	35
Z	20	40

a) Calcule el número de protones, electrones y neutrones de cada uno.
b) Razone cuál será el que tiene mayor tendencia a formar iones positivos y cuál forma iones negativos.
c) El tipo de enlace que se puede formar entre X y Z. ¿Cuál sería la fórmula del compuesto?

(Canarias 2005)

a) De acuerdo con los conceptos de nº atómico (Z) y nº másico (A) son:

Z = nº de protones = nº de electrones (átomo neutro)

A = nº de protones + nº de neutrones

se puede escribir la siguiente tabla:

Elemento	nº atómico	nº másico	protones	electrones	neutrones
X	14	28	14	14	14
Y	17	35	17	17	18
Z	20	40	20	20	20

b) El elemento X con $Z = 14$ tiene la configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^2\ 3p^2$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 14 (es preciso tener en cuenta que el subnivel d no comienza a llenarse hasta el cuarto periodo) y el valor de $n = 3$ que pertenece al tercer periodo. Se trata del silicio (Si).

Al tener cuatro electrones en su capa de valencia tiene tendencia similar a formar iones positivos o negativos.

▪ El elemento Y ($Z = 17$) tiene la configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^2\ 3p^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17 (es preciso tener en cuenta que el subnivel d no comienza a llenarse hasta el cuarto periodo) y el valor de $n = 3$ que pertenece al tercer periodo. Se trata del cloro (Cl).

Al tener siete electrones en su capa de valencia tiene tendencia a ganar un electrón formando el ion Cl^- y adquirir estructura electrónica, muy estable, de gas noble.

▪ El elemento Z ($Z = 20$) tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^2$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 2 y el valor de $n = 4$ que pertenece al cuarto periodo. Se trata del calcio (Ca).

Al tener dos electrones en su capa de valencia tiene tendencia cederlos formando el ion Ca^{2+} y adquirir estructura electrónica, muy estable, de gas noble.

c) De acuerdo con la condición de electroneutralidad, ambos iones forman un compuesto iónico de fórmula $CaCl_2$.

12.15. Dados los elementos A (Z= 19), B (Z= 35) y C (Z= 38). Se pide:
a) ¿Qué elementos son: nombre, familia y periodo?
b) ¿Qué iones más estables formarían cada uno de ellos?
c) ¿Cuál de ellos es el más electronegativo?
d) ¿Cuál de ellos tendría mayor radio atómico?

(Canarias 2005)

▪ Elemento $Z = 19$

a) Le corresponde una configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^1$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 1 y el valor de $n = 4$ que pertenece al cuarto periodo. Se trata del potasio (K).

b) Si cede el electrón del orbital 4s se transforma en el ion K^+ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ Elemento $Z = 35$

a) Le corresponde una configuración electrónica abreviada [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17 y el valor de $n = 4$ que pertenece al cuarto periodo. Se trata del bromo (Br).

b) Si capta un electrón completa el subnivel $4p$ se transforma en el ion Br^- y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$.

▪ Elemento $Z = 38$

a) Le corresponde una configuración electrónica abreviada [Kr] $5s^2$. La suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 2 y el valor de $n = 5$ que pertenece al quinto periodo. Se trata del estroncio (Sr).

b) Si cede los dos electrones del orbital $5s$ se transforma en el ion Sr^{2+} y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ y.

c) La electronegatividad de un elemento aumenta en un:

- Grupo al disminuir el valor del número cuántico principal n.
- Periodo al aumentar el valor del número atómico (carga nuclear efectiva).

El tamaño del Sr ($n = 5$) con más capas electrónicas es mayor que el del Br y K ($n = 4$). El elemento Br ($Z = 35$) tiene mayor número atómico que K ($Z = 19$), por este motivo tiene mayor carga nuclear efectiva. Por tanto, de los tres elementos propuestos, Br es el elemento con mayor electronegatividad.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de χ según Pauling son:

K (0,82) < Sr (0,92) < Br (2,96)

d) El radio de un átomo aumenta en un:

- grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.
- periodo al disminuir el valor del número atómico (carga nuclear efectiva).

El radio del K ($n = 4$) con menos que carga efectiva que el Sr que tiene una capa electrónica más ($n = 5$) es algo mayor, y ambos, tienen mayor radio que el Br que tiene la mayor carga efectiva de los tres.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

K (227) > Sr (215) < Br (114)

12.16. Ordene los elementos sodio (Z= 11), magnesio (Z= 12), fósforo (Z= 15) y cloro (Z= 17) según el orden creciente de su:
a) Electronegatividad.
b) Volumen atómico.
c) Energía de ionización.
d) Afinidad electrónica.

(Canarias 2006)

Para los elementos propuestos se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	Na	Mg	P	Cl
Z	11	12	15	17
Estr. Elect.	[Ne] $3s^1$	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^2\ 3p^3$	[Ne] $3s^2\ 3p^5$
Z_{ef} (aprox.)	1	2	5	7
n	3	3	3	3

a) La electronegatividad de un átomo aumenta en un:

- Grupo al disminuir el valor del número cuántico principal n.
- Periodo al aumentar el valor del número atómico (carga nuclear efectiva).

Como todos los elementos pertenecen al mismo periodo ($n = 3$), la mayor carga nuclear efectiva determina cuál de ellos tiene mayor electronegatividad. El orden creciente correcto es:

sodio < magnesio < fósforo < cloro

b) El volumen de un átomo aumenta en un:

- Grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.
- Periodo al disminuir el valor del número atómico (carga nuclear efectiva).

Como todos los elementos pertenecen al mismo periodo ($n = 3$), la mayor carga nuclear efectiva determina cuál de ellos tiene menor volumen. El orden creciente correcto es:

cloro < fósforo < magnesio < sodio

c) La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\,\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{\text{ef}} = Z - \#\ \text{e}^- \text{ internos} = \#\ \text{e}^- \text{ externos}$$

Como todos los elementos pertenecen al mismo periodo ($n = 3$), la mayor carga nuclear efectiva determina cuál de ellos tiene mayor energía de ionización. El orden creciente correcto es:

sodio < magnesio < fósforo < cloro

d) La afinidad electrónica de un átomo varía de la misma forma que la energía de ionización.

Como todos los elementos pertenecen al mismo periodo ($n = 3$), la mayor carga nuclear efectiva determina cuál de ellos tiene mayor afinidad electrónica. El orden creciente correcto es:

sodio < magnesio < fósforo < cloro

12.17. Las energías de ionización medidas experimentalmente de algunos elementos aparecen en la siguiente tabla:

Elemento	$E_{i_1\,(exp)}$ (eV)	$E_{i_1\,(cal)}$ (eV)	Elemento	$E_{i_1\,(exp)}$ (eV)	$E_{i_1\,(cal)}$ (eV)
H	13,6		O	13,6	
He	24,6		F	17,4	
Li	5,4		Ne	21,5	
Be	9,3		Na	5,2	
B	8,3		K	4,3	
C	11,3		Rb	4,2	
N	14,5		Cs	3,9	

Asumiendo que el modelo atómico de Bohr es aplicable a todos los átomos, se podría calcular la energía asociada a cada una de las capas mediante la ecuación $E = -13{,}6\ Z^2/n^2$ (eV).
a) De acuerdo con los datos experimentales indique cómo varía la primera energía de ionización en el segundo periodo y en el grupo 1. Señale las excepciones que observa a las reglas generales y sugiera sus posibles causas.
b) Calcule, de acuerdo con el modelo atómico de Bohr, las primeras energías de ionización de los elementos que aparecen en la tabla. Inserte los resultados en la columna correspondiente.
c) Analice cuales son las diferencias y coherencias entre resultados experimentales y calculados para el segundo periodo y el grupo 1.
d) Discuta (con argumentos) sobre la validez del modelo atómico de Bohr de acuerdo con los datos anteriores.

(Murcia 2006)

a) La energía de ionización, E_{i}, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{i}} = 1.312\,\frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{\text{ef}} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{\text{ef}} = Z - \#\ \text{e}^- \text{ internos} = \#\ \text{e}^- \text{ externos}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante.

De acuerdo con esto último, dentro de un periodo de la tabla periódica la energía de ionización aumenta al aumentar en número atómico Z. No obstante, se registran un par de anomalías:

▪ Be-B

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (B) > Z_{ef} (Be), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^1) que el segundo (s^2). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del B debería ser mayor que la del Be.

Sin embargo, según el enunciado, los valores de la energía de ionización (eV) son, E_i(Be) (9,3) > E_i(B) (8,3). Esta anomalía se debe a que el único electrón p^1 del boro se encuentra bien protegido por los electrones s^2 y los internos. Por tanto, se necesita menos energía para arrancar ese electrón p^1 que para quitar uno de los electrones s^2 apareados del mismo nivel de energía.

▪ N – O

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (O) > Z_{ef} (N), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^4) que el segundo (s^2p^3). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del O debería ser mayor que la del N. Sin embargo, consultando la bibliografía, los valores de la energía de ionzación (eV) son son, E_i(N) (14,5) > E_i(O) (13,6). Esta anomalía se debe a que el nitrógeno, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el oxígeno tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón.

Nitrógeno			
$2s$	$2p$		
↑↓	↑	↑	↑

Oxígeno			
$2s$	$2p$		
↑↓	↑↓	↑	↑

b) Considerando aplicable el modelo de Bohr a los elementos dados, los valores para la energía de ionización (eV) se pueden calcular mediante la expresión anterior:

▪ Periodo 1

$$E_i(\text{H}) = 13{,}6 \cdot \frac{1^2}{1^2} = 13{,}6 \text{ eV} \qquad E_i(\text{He}) = 13{,}6 \cdot \frac{2^2}{1^2} = 66{,}4 \text{ eV}$$

▪ Periodo 2

$$E_i(\text{Li}) = 13{,}6 \cdot \frac{1^2}{2^2} = 3{,}4 \text{ eV} \qquad E_i(\text{Be}) = 13{,}6 \cdot \frac{2^2}{2^2} = 13{,}6 \text{ eV} \qquad E_i(\text{B}) = 13{,}6 \cdot \frac{3^2}{2^2} = 30{,}6 \text{ eV}$$

$$E_i(\text{C}) = 13{,}6 \cdot \frac{4^2}{2^2} = 54{,}4 \text{ eV} \qquad E_i(\text{N}) = 13{,}6 \cdot \frac{5^2}{2^2} = 85{,}0 \text{ eV} \qquad E_i(\text{ON}) = 13{,}6 \cdot \frac{6^2}{2^2} = 122{,}4 \text{ eV}$$

$$E_i(\text{F}) = 13{,}6 \cdot \frac{7^2}{2^2} = 166{,}6 \text{ eV} \qquad E_i(\text{Ne}) = 13{,}6 \cdot \frac{8^2}{2^2} = 217{,}6 \text{ eV}$$

▪ Grupo 1

$$E_i(\text{Na}) = 13{,}6 \cdot \frac{1^2}{3^2} = 1{,}5 \text{ eV} \qquad E_i(\text{K}) = 13{,}6 \cdot \frac{1^2}{4^2} = 0{,}8 \text{ eV}$$

$$E_i(\text{Rb}) = 13{,}6 \cdot \frac{1^2}{5^2} = 0{,}5 \text{ eV} \qquad E_i(\text{Cs}) = 13{,}6 \cdot \frac{1^2}{6^2} = 0{,}4 \text{ eV}$$

c-d) Los valores calculados obtenidos son coherentes respecto a la variación dentro de un:

- Periodo, aumentan al aumentar Z_{ef} (excepto las anomalías vistas en el apartado a).
- Grupo, disminuyen al aumentar el valor de n.

Sin embargo, los valores numéricos calculados difieren notablemente de los valores experimentales. Esto quiere decir que el modelo de Bohr no es aplicable a los elementos en las condiciones dadas. Además, no se están utilizando las cargas nucleares efectivas rigurosas que se debería calcular mediante las reglas de Slater (1930).

12.18. Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos de número atómico, Z= 16, 19, 31, 35 y 56, indicando el grupo de la tabla periódica al que pertenecen.

(Preselección Valencia 2006)

▪ El elemento cuyo número atómico es 16 tiene la configuración electrónica abreviada [Ne] $3s^2\ 3p^4$ y la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 16 (el tercer periodo no presenta electrones d).

▪ El elemento cuyo número atómico es 19 tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^1$ y la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 1.

▪ El elemento cuyo número atómico es 31 tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$ y la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 13.

▪ El elemento cuyo número atómico es 35 tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$ y la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 17.

▪ El elemento cuyo número atómico es 56 tiene la configuración electrónica abreviada [Xe] $6s^2$ y la suma de los superíndices indica que pertenece al grupo 2.

12.19. Ordene los siguientes elementos en orden creciente a su radio atómico, justificando la respuesta: Mg, K, Ne, Rb, Ca, Cs, Ar, P, Cl.

(Preselección Valencia 2006)

El radio de un átomo aumenta en un:

- Grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.
- Periodo al disminuir el valor del número atómico y con ello su carga nuclear efectiva.

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10. De los elementos propuestos es al que le corresponde el menor radio.

▪ El argón (Ar) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 18.

▪ El cloro (Cl) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 3 del de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 17.

▪ El fósforo (P) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 3 del de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 15.

▪ El magnesio (Mg) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 12.

Los elementos del tercer periodo ($n = 3$) ordenados por tamaño creciente (Z decreciente):

Ar (18), Cl (17), P (15) y Mg (12).

▪ El calcio (Ca) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 20.

▪ El potasio (K) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 19.

Los elementos del cuarto periodo ($n = 4$) ordenados de menor a mayor tamaño (Z decreciente): Ca (20) y K (19).

▪ El rubidio (Rb) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 5 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 37.

▪ El cesio (Cs) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 6 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Xe] $6s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 55.

Finalmente, están los elementos del quinto y sexto periodo, respectivamente, Rb y Cs.

Los elementos propuestos ordenados por tamaño creciente:

Ne < Ar < Cl < P < Mg < Ca < K < Rb < Cs

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

Ne(71) < Ar(98) < Cl(99) < P(110) < Mg(160) < Ca(197) < K(227) < Rb(248) < Cs (265)

12.20. De las siguientes parejas de elementos, justifique cuál tiene mayor energía de ionización:
a) Mg-Al
b) P-S
c) K-Se
d) Ca-Rb

(Preselección Valencia 2006)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

a) <u>Mg – Al</u>

▪ El magnesio (Mg) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 12.

▪ El aluminio (Al) es un elemento que pertenece al grupo 13 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 13.

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de n = 2, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (Al) > Z_{ef} (Mg), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^1) que el segundo (s^2). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del Al debería ser mayor que la del Mg. Sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el único electrón p^1 del aluminio se encuentra bien protegido por los electrones s^2 y los internos. Por tanto, se necesita menos energía para arrancar ese electrón p^1 que para quitar uno de los electrones s^2 apareados del mismo nivel de energía. De acuerdo con lo expuesto, Mg tiene mayor energía de ionización que Al.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, Mg (738) > Al (578).

b) <u>P – S</u>

▪ El fósforo (P) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 15.

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16.

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de $n = 2$, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (S) > Z_{ef} (P), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^4) que el segundo (s^2p^3). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del S debería ser mayor que la del P. Sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el fósforo, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el azufre tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón. De acuerdo con lo expuesto, P tiene mayor energía de ionización que S.

Fósforo			
$3s$	$3p$		
↑↓	↑	↑	↑

Azufre			
$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑	↑

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_{i} (kJ mol^{-1}) son, P (1.012) > S (1.000).

c) <u>K – Se</u>

▪ El potasio (K) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 19.

▪ El selenio (Se) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 34.

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que al tener el mismo valor de n este factor no influye, sin embargo, la carga efectiva, Z_{ef}, del Se (s^2p^4) es mucho mayor que la del K (s^1). Por tanto, la energía de ionización del Se es mayor que la del K.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_{i} (kJ mol^{-1}) son, Se (941) > K (419).

d) <u>Ca – Rb</u>

▪ El calcio (Ca) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 20.

▪ El rubidio (Rb) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 5 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 37.

Ambos elementos tienen similar valor de la carga efectiva, Z_{ef}, ya que se encuentran en grupos contiguos, sin embargo, el valor de n es mayor para Rb ($n = 5$) que para Ca ($n = 4$). Por tanto, la energía de ionización del Ca es mayor que la del Rb.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_{i} (kJ mol^{-1}) son, Ca (590) > Rb (403)

12.21. El catión sodio y el neón son isoelectrónicos. Para extraer un electrón a un átomo de neón se necesitan 2.081 kJ mol^{-1}. Para extraer un electrón a un catión sodio se necesitan 4.562 kJ mol^{-1}. Justifique estos valores. ¿Por qué no son iguales estos valores?

(Valencia 2006)

▪ El sodio (Na) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 11. La configuración electrónica del ion Na^+ es [He] $2s^2\ 2p^6$ ya que cede un electrón del orbital $3s$.

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10.

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Por tratarse de especies isoelectrónicas, ambas tienen la misma constante de apantallamiento, sin embargo, la carga nuclear efectiva, Z_{ef} es mayor en el ion sodio que tiene mayor número atómico Z. Para ambas especies $n = 2$, pero como Z_{ef} (Na^+) > Z_{ef} (Ne), se cumple que, E_i(Na^+) > E_i (Ne).

El que ambos valores no sean iguales es debido a que aunque el número de electrones que ejercen efecto pantalla entre el núcleo y el electrón más externo es el mismo, los núcleos de las dos especies químicas son diferentes.

12.22. Ordene los elementos o iones en cada uno de los siguientes grupos en orden decreciente de su de radio atómico o iónico. Justifique la respuesta.
a) S, Cl, Si
b) Co, Ti, Cr
c) Zn, Hg, Cd
d) Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}
e) S^{2-}, Cl^-, P^{3-}

(Preselección Valencia 2007)

El radio de una especie química aumenta en un:

▪ grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.

▪ periodo al disminuir el valor del número atómico y con ello su carga nuclear efectiva.

a) S, Cl y Si

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16.

▪ El cloro (Cl) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 17.

▪ El silicio (Si) es un elemento que pertenece al grupo 14 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 14.

Los tres elementos pertenecen al tercer periodo ($n = 3$) por lo que el factor determinante del tamaño viene dado por su carga nuclear efectiva que depende de su número atómico. Por tanto, el orden decreciente de radios es: Si > S > Cl.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

Si (117) > S (104) > Cl (99)

b) Co, Ti y Cr

▪ El cobalto (Co) es un elemento que pertenece al grupo 9 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^8$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 28.

▪ El titanio (Ti) es un elemento que pertenece al grupo 4 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 22.

▪ El cromo (Cr) es un elemento que pertenece al grupo 6 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^1\ 3d^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 24.

Los tres elementos pertenecen al cuarto periodo ($n = 4$) por lo que el factor determinante del tamaño viene dado por su carga nuclear efectiva que depende de su número atómico. Por tanto, el orden decreciente de radios es: Ti > Cr > Co.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

Ti (147) > Cr (128) > Co (125)

c) Zn, Cd y Hg

▪ El zinc (Zn) es un elemento que pertenece al grupo 12 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}$.

▪ El cadmio (Cd) es un elemento que pertenece al grupo 12 y periodo 5 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$.

▪ El mercurio (Hg) es un elemento que pertenece al grupo 12 y periodo 6 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Xe] $4f^{14}\ 6s^2\ 5d^{10}$.

Los tres elementos pertenecen al grupo 12, lo que hace que tengan la misma carga nuclear efectiva, por lo que el factor determinante del tamaño viene dado por el valor del número n que indica el periodo al que pertenecen. Por tanto, el orden decreciente de radios debería ser, Hg > Cd > Zn, sin embargo, el radio del mercurio es ligeramente menor que el del cadmio debido a que el mercurio presenta completo el subnivel $4f$ y al ser esos electrones poco apantallantes la carga nuclear efectiva es mayor y disminuye el radio del átomo.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

Cd (155) > Hg (151) > Zn (134)

d) Mg^{2+}, Ca^{2+} y Ba^{2+}

▪ El magnesio (Mg) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $3s$ se transforma en Mg^{2+} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El calcio (Ca) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $4s$ se transforma en Ca^{2+} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El bario (Ba) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 6 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Xe] $6s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $6s$ se transforma en Ba^{2+} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$.

Los tres elementos pertenecen al grupo 2 lo que hace que tengan la misma carga nuclear efectiva, por lo que el factor determinante del tamaño viene dado por el valor del número n que indica el periodo al que pertenecen. Por tanto, el orden decreciente de radios (pm) es: $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

Ba^{2+} (135) > Ca^{2+} (100) > Mg^{2+} (72)

e) S^{2-}, Cl^- y P^{3-}

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16. Si gana dos electrones completa los orbitales $3p$ se transforma en el ion S^{2-} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, de gas noble, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El cloro (Cl) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 17. Si gana un electrón completa los orbitales $3p$ se transforma en el ion Cl^- y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El fósforo (P) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 15. Si gana tres electrones completa los orbitales $3p$ se transforma en el ion P^{3-} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, de gas noble, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

Se trata de especies que tienen la misma configuración electrónica y que se denominan isoelectrónicas, por este motivo, todas tienen la misma constante de apantallamiento lo que hace que la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón más externo sea mayor en el núcleo con mayor número de protones (número atómico). En otras palabras, el tamaño de la especie decrece al aumentar el número atómico. Por tanto, el orden decreciente de radios (pm) es: $P^{3-} > S^{2-} > Cl^-$.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

P^{3-} (212) > S^{2-} (184) > Cl^- (181)

12.23. Elija, en cada pareja de elementos, aquél que tiene un mayor valor de la primera energía de ionización. Justifique la respuesta.

a) H-He **b) O-Se** **c) Li-Be** **d) P-S** **e) He-Ne**

(Preselección Valencia 2007)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

a) H – He

▪ El hidrógeno (H) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 1 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica $1s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 1.

▪ El helio (He) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 1 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica es $1s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 2.

Como ambos elementos pertenecen al mismo periodo tienen el mismo valor de n, por lo que es Z_{ef} el factor determinante del valor de la energía de ionización. Al ser la carga efectiva del He (s^2) superior a la del H (s^1) la energía de ionización del He es mayor que la del H.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, He (2.372) > H (1.312).

b) O – Se

▪ El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 8.

▪ El selenio (Se) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 34.

Ambos elementos pertenecen al mismo grupo lo que determina que tengan la misma carga nuclear efectiva, por lo que el factor determinante de la energía de ionozación viene dado por el valor del número n que indica el periodo al que pertenecen, así para el O ($n = 2$) y para el Se ($n = 4$). Por tanto, la energía de ionización del O es mayor que la del Se.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, O (1.314) > Se (941).

c) Li – Be

▪ El litio (Li) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 3.

▪ El berilio (Be) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 4.

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que al tener el mismo valor de n este factor no influye, sin embargo, la carga efectiva, Z_{ef}, del Be (s^2) es mayor que la del Li (s^1). Por tanto, la energía de ionización del Be es mayor que la del Li.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, Be (900) > Li (520).

d) P – S

▪ El fósforo (P) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 15.

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16.

Ambos elementos pertenecen al mismo periodo por lo que tienen el mismo valor de n = 2, lo que hace que este factor no influya a la hora de decidir el mayor valor de la energía de ionización. Por otra parte, Z_{ef} (S) > Z_{ef} (P), ya que el primero tiene más electrones de valencia (s^2p^4) que el segundo (s^2p^3). Por tanto, teniendo en cuenta ambos factores, la energía de ionización del S debería ser mayor que la del P. Sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el fósforo, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el azufre tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón. De acuerdo con lo expuesto, P tiene mayor energía de ionización que S.

Fósforo			
$3s$	$3p$		
↑↓	↑	↑	↑

Azufre			
$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑	↑

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, P (1.012) > S (1.000).

e) He – Ne

▪ El helio (He) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 1 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es $1s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 2.

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10.

Ambos elementos pertenecen al mismo grupo lo que determina que tengan la misma carga nuclear efectiva, por lo que el factor determinante de la energía de ionozación viene dado por el valor del número n que indica el periodo al que pertenecen, así para el He ($n = 1$) y para el Ne ($n = 2$). Por tanto, la energía de ionización del He es mayor que la del Ne.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son, He (2.372) > Ne (2.081).

12.24. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes especies químicas de menor a mayor energía necesaria para arrancar un electrón: Ne, O, Na, F y Mg^{2+}.

(Preselección Valencia 2008)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\,\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Para los especies propuestas se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	O	F	Ne	Na	Mg^{2+}
Z	8	9	10	11	12
Estr. Electr.	[He] $2s^2\ 2p^4$	[He] $2s^2\ 2p^5$	[He] $2s^2\ 2p^6$	[Ne] $3s^1$	[He] $2s^2\ 2p^6$
Z_{ef} (aprox.)	6	7	8	1	> 8
n	2	2	2	3	2

De los elementos propuestos, el que presenta menor energía de ionización es el que tiene menor valor de Z_{ef} y mayor valor de n. Se trata del Na. Le siguen los elementos del segundo periodo ($n = 2$): O ($Z_{ef} = 6$), F ($Z_{ef} = 7$) y Ne ($Z_{ef} = 8$) y finalmente, Mg^{2+} ($Z_{ef} > 8$) ya que ha perdido los dos electrones de su capa más externa y tiene carga máxima.

Por tanto, las especies propuestas ordenadas de menor a mayor energía de ionización son:

$$Na < O < F < Ne < Mg^{2+}$$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son:

$$Na\ (496) < O\ (1.314) < F\ (1.681) < Ne\ (2.081) < Mg^{2+}\ (7.733)$$

12.25. Ordene los siguientes elementos en orden creciente de su radio atómico, justificando la respuesta: K, Al, Ca, Ar, Ba, Ne, S y Mg.

(Preselección Valencia 2008)

El radio de un átomo aumenta en un:

- grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.
- periodo al disminuir el valor del número atómico y con ello su carga nuclear efectiva.

Periodo 2

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10. De los elementos propuestos es al que le corresponde el menor radio.

Periodo 3

▪ El argón (Ar) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 18.

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16.

▪ El aluminio (Al) es un elemento que pertenece al grupo 13 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 13.

▪ El magnesio (Mg) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 12.

Los elementos del tercer periodo ($n = 3$) ordenados por tamaño creciente (mayor a menor Z) son:

Ar (18), S (16), Al (13) y Mg (12).

Periodo 4

▪ El potasio (K) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 19.

▪ El calcio (Ca) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 20.

Los elementos del cuarto periodo ($n = 4$) ordenados por tamaño creciente (mayor a menor Z): Ca (20) y K (19).

Periodo 6

▪ El bario (Ba) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 6 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Xe] $6s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 20.

Como Z_{ef} (Ba) > Z_{ef} (K), este factor es el determinante, aunque el Ba tenga más capas electrónicas ($n = 6$), y motiva que su radio sea algo menor que el del K.

Los elementos propuestos ordenados por tamaño creciente son:

Ne < Ar < S < Al < Mg < Ca < Ba < K

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los radios (pm) son:

Ne (71) < Ar (98) < S (104) < Al (143) < Mg (160) < Ca (197) < Ba (222) < K (227)

12.26. Razone si los iones F^- y Na^+ son isoelectrónicos. En caso afirmativo, justifique cuál de las dos especies tendría mayor tamaño.

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

▪ El flúor (F) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 9. Si gana un electrón completa los orbitales $2p$ se transforma en el ion F^- y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [He] $2s^2\ 2p^6$.

▪ El sodio (Na) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^1$, y si cede el electrón del orbital $3s$ se transforma en Na^+ y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [He] $2s^2\ 2p^6$.

Como se observa, ambos iones tiene la misma configuración electrónica por lo que se trata de especies isoelectrónicas.

Para ver cuál de ellos es el de mayor tamaño, se debe tener en cuenta que ambos iones tienen el mismo número de electrones, pero el ion F^-, de acuerdo con su número atómico, tiene 9 protones, mientras que el ion Na^+ tiene 11. Además, en el ion F^-, aumentan las fuerzas de repulsión entre los electrones al alojar un electrón más en su última capa. Por tanto, al tener menos protones, el ion F^- tiene mayor tamaño que el ion Na^+.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son, F^- (133) > Na^+ (97)

(El enunciado del problema propuesto en 2011 es similar).

12.27. Ordene los siguientes elementos en orden creciente de su electronegatividad, justificando la respuesta: Cl (Z = 17), Mg (Z = 12), F (Z = 9), Si (Z = 14), Na (Z = 11) y P (Z = 15).

(Valencia 2008)

La electronegatividad, χ, mide la capacidad que tiene un átomo para atraer hacia sí los electrones de su enlace con otros átomos. Su valor se puede calcular a partir de los valores de la energía de ionización, E_i, y de la afinidad electrónica, E_{ea}, de forma que aumenta al aumentar ambas propiedades. La electronegatividad de un elemento es mayor cuanto menor es su radio atómico y cuanto mayor es su carga nuclear efectiva. Por tanto, la electronegatividad de un átomo aumenta en un:

- grupo al disminuir el valor del número cuántico principal n
- periodo al aumentar el valor del número atómico.

Las configuraciones electrónicas abreviadas de los elementos propuestos son:

$_9F \rightarrow$ [He] $2s^2\ 2p^5$	$_{11}Na \rightarrow$ [Ne] $3s^1$	$_{12}Mg \rightarrow$ [Ne] $3s^2$
$_{14}Si \rightarrow$ [Ne] $3s^2\ 3p^2$	$_{15}P \rightarrow$ [Ne] $3s^2\ 3p^3$	$_{17}Cl \rightarrow$ [Ne] $3s^2\ 3p^5$

▪ El F es el único elemento que pertenece al segundo periodo ($n = 2$) y además tiene siete electrones de valencia y por ello mayor carga efectiva, lo que hace que tenga la máxima electronegatividad de la tabla periódica.

▪ El resto de los elementos pertenecen al tercer periodo ($n = 3$) por lo que su electronegatividad aumenta con el número atómico, es decir, con el número de electrones de valencia: Na, Mg, Si, P y Cl.

De acuerdo con lo expuesto, los elementos propuestos en orden creciente de electronegatividad son:

Na < Mg < Si < P < Cl < F

Consultando la bibliografía se obtienen los siguientes valores de χ (escala de Pauling):

Na (0,93) < Mg (1,31) < Si (1,90) < P (2,19) < Cl (3,16) < F (3,98)

12.28. Un elemento del tercer periodo tiene las siguientes energías de ionización sucesivas (kJ mol^{-1}):

$E_{i_1} = 786{,}5$ $E_{i_2} = 1.577$ $E_{i_3} = 3.232$ $E_{i_4} = 4.356$ $E_{i_5} = 16.090$.

Identifique dicho elemento justificando la respuesta.

(Valencia 2008)

Teniendo en cuenta que se trata de un elemento del tercer periodo, su configuración electrónica debería ser: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^x\ 3p^y$, siendo x e y el número de electrones en la capa más externa.

Suponiendo que la energía de ionizacion, E_i, es proporcional a la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, y haciendo la aproximación de que un electrón apantalla a un protón, los valores de $Z_{ef} = 1, 2, 3, \ldots$determinan que los electrones que se encuentran en un mismo orbital presentan la relación $E_i/Z_{ef} \approx$ cte.

$$E_{i_1} = \frac{786{,}5}{1} = 786{,}5 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad E_{i_2} = \frac{1.577}{2} = 788{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para los dos primeros valores de las energías de ionización sucesivas, se cumple que, $E_{i_1} \approx E_{i_2}$, lo que indica que los dos primeros electrones, más externos, están situados en sendos orbitales $3p$.

$$E_{i_3} = \frac{3.232}{3} = 1.077 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad E_{i_4} = \frac{4.356}{4} = 1.089 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para los dos valores siguientes, se cumple que, $E_{i_3} \approx E_{i_4}$. Como estos valores son mayores que los anteriores, esto indica que los dos siguientes electrones están situados en el orbital anterior, $3s$.

$$E_{i_5} = \frac{16.090}{5} = 3.218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Finalmente, el valor, E_{i_5} mucho mayor que los anteriores, indica que el siguiente electrón está situado en la capa anterior, en un orbital $2p$.

El elemento cuya configuración electrónica externa es $3s^2\ 3p^2$ está situado en el grupo 14 y el valor de $n = 3$ indica que se trata del silicio.

12.29. Ordene los siguientes elementos en orden creciente de su radio atómico, justificando la respuesta: F, Sn, Br, O, He, Rb, Ne, As.

(Preselección Valencia 2009)

El radio de un átomo aumenta en un:

- grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n
- periodo al disminuir el valor del número atómico y con ello su carga nuclear efectiva.

Periodo 1

▪ El helio (He) es un que pertenece al grupo 18 y periodo 1 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica es $1s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 2. Le corresponde el menor radio de todos los elementos propuestos y de la tabla periódica.

Periodo 2

▪ El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 8.

▪ El flúor (F) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 9.

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10.

Los elementos del segundo periodo ($n = 2$) en orden creciente de tamaño (Z decreciente): Ne (10), F (9) y O (8).

Periodo 4

▪ El arsénico (As) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 33.

▪ El bromo (Br) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 35.

Siguen los elementos del cuarto periodo ($n = 4$) en orden creciente de tamaño (Z decreciente): Br (35) y As (33).

Periodo 5

▪ El rubidio (Rb) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 5 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 37.

▪ El estaño (Sn) es un elemento que pertenece al grupo 14 y periodo 5 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 50.

Los elementos del quinto periodo ($n = 5$) en orden creciente de tamaño (Z decreciente): Sn (50) y Rb (37).

De acuerdo con lo expuesto, los elementos propuestos en orden creciente de radio son:

He < Ne < F < O < Br < As < Sn < Rb

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio (pm) son:

He (50) < Ne (71) < F (72) < O (73) < Br (114) < As (120) < Sn (140) < Rb (248)

12.30. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes especies químicas de menor a mayor energía para arrancar un electrón: Ge, O, Ca, Si, Rb, Ne, N.

(Preselección Valencia 2009)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\,\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Para los elementos propuestos se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	N	O	Ne	Si	Ca	Ge	Rb
Z	7	8	10	14	20	32	37
Estr. Electr.	[He] $2s^2\ 2p^3$	[He] $2s^2\ 2p^4$	[He] $2s^2\ 2p^6$	[Ne] $3s^2\ 3p^2$	[Ar] $4s^2$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2\ 4p^2$	[Kr] $5s^1$
Z_{ef} (aprox.)	5	6	8	4	2	4	1
n	2	2	2	3	4	4	5

De los elementos propuestos, el que presenta menor energía de ionización es el que tenga menor valor de Z_{ef} y mayor valor de n. Se trata del Rb y le siguen los elementos del cuarto periodo Ca ($Z_{ef} = 2$) y Ge

($Z_{ef} = 4$), a continuación, el Si, elemento del tercer periodo y finalmente, los elementos del segundo periodo ($n = 2$): N ($Z_{ef} = 5$), O ($Z_{ef} = 6$) y Ne ($Z_{ef} = 8$), este último es el que posee el valor más alto de la energía de ionización de los elementos propuestos.

En el caso de la pareja N−O, la energía de ionización del O debería ser mayor que la del N, sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el nitrógeno, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el oxígeno tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón. De acuerdo con lo expuesto, N tiene mayor energía de ionización que O.

Nitrógeno			
$2s$	$2p$		
↑↓	↑	↑	↑

Oxígeno			
$2s$	$2p$		
↑↓	↑↓	↑	↑

Por tanto, los elementos propuestos ordenados de menor a mayor energía de ionización son:

Rb < Ca < Ge < < O < N < Ne

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son:

Rb (403) < Ca (590) < Ge (762) < Si (787) < O (1.314) < N (1.402) < Ne (2.081)

12.31. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes especies químicas de menor a mayor energía para arrancar un electrón: O, Ne, Li^+, F, Be^{2+}.

(Preselección Valencia 2010) (Preselección Valencia 2012)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\,\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Para las especies propuestas se puede plantear la siguiente tabla:

Especie	Li^+	Be^{2+}	O	F	Ne
Z	3	4	8	9	10
Estr. Electr.	$1s^2$	$1s^2$	[He] $2s^2\ 2p^4$	[He] $2s^2\ 2p^5$	[He] $2s^2\ 2p^6$
Z_{ef} (aprox.)	> 2	>> 2	6	7	8
n	1	1	2	2	2

De las especies propuestas, la que presenta menor energía de ionización es la que tenga menor valor de Z_{ef} y mayor valor de n.

El O ($Z_{ef} = 6$) es un elemento del segundo periodo de la tabla periódica ($n = 2$) por lo que tiene la menor energía de ionización de todos ellos. Le siguen los otros elementos del segundo periodo ($n = 2$), F ($Z_{ef} = 7$) y Ne ($Z_{ef} = 8$). A continuación, el ion Li^+ ($n = 1$), y un Z_{ef} muy elevado por tratarse de un ion. Finalmente, el ion Be^{2+} ($n = 1$), y un Z_{ef} mayor que el del Li^+, es la especie que posee el valor más alto de la energía de ionización de todas las especies dadas.

Por tanto, las especies ordenadas de menor a mayor energía de ionización son:

O < F < Ne < Li^+ < Be^{2+}

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son:

O (1.314) < F (1.681) < Ne (2.081) < Li^+ (7.297) < Be^{2+} (14.846)

12.32. Ordene los siguientes iones en orden creciente de su radio iónico, justificando la respuesta: Cl^-, P^{3-}, Ca^{2+}, S^{2-}, K^+.

(Preselección Valencia 2010) (Preselección Valencia 2011)

Las configuraciones electrónicas de las especies propuestas son:

▪ El fósforo (P) es un elemento que pertenece al grupo 15 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^3$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 15. Si gana tres electrones completa los orbitales $3p$ se transforma en el ion P^{3-} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16. Si gana dos electrones completa los orbitales $3p$ se transforma en el ion S^{2-} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El cloro (Cl) es un elemento que pertenece al grupo 17 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^5$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 17. Si gana un electrón completa los orbitales $3p$ se transforma en el ion Cl^- y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El potasio (K) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 19. Si cede el dos electrón del orbital $4s$ se transforma en el ion K^+ y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

▪ El calcio (Ca) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 4 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ar] $4s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 20. Si cede los dos electrones del orbital $4s$ se transforma en el ion Ca^{2+} y adquiere la configuración electrónica, muy estable, [Ne] $3s^2\ 3p^6$.

Se trata de especies que tienen la misma configuración electrónica y que se denominan isoelectrónicas, por este motivo, todas tienen la misma constante de apantallamiento lo que hace que la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón más externo sea mayor en el núcleo con mayor número de protones (número atómico). En otras palabras, el tamaño de la especie decrece al aumentar el número atómico.

Las especies iónicas ordenadas por tamaño creciente (pm) son:

$Ca^{2+} < K^+ < Cl^- < S^{2-} < P^{3-}$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio iónico (pm) son:

Ca^{2+} (100) < K^+ (138) < Cl^- (181) < S^{2-} (184) < P^{3-} (212)

12.33. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes especies químicas de menor a mayor energía para arrancar un electrón: S, Si, Rb, Na^+, Ar, P.

(Preselección Valencia 2011)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$Z_{ef} = Z - \#\ e^-$ internos $= \#\ e^-$ externos

Para las especies propuestas se puede plantear la siguiente tabla:

Especie	Na^+	Si	P	S	Ar	Rb
Z	11	14	15	16	18	37
Estr. Elect.	[He] $2s^2\ 2p^6$	[Ne] $3s^2\ 3p^2$	[Ne] $3s^2\ 3p^3$	[Ne] $3s^2\ 3p^4$	[Ne] $3s^2\ 3p^6$	[Ar] $5s^1$
Z_{ef} (aprox.)	>8	4	5	6	8	1
n	2	3	3	3	3	5

De las especies propuestas, la que presenta menor energía de ionización es la que tenga menor valor de Z_{ef} y mayor valor de n. El Rb ($Z_{ef} = 1$) elemento del quinto periodo de la tabla periódica ($n = 5$) por lo que tiene la menor energía de ionización de todos ellos, le siguen los elementos del tercer periodo ($n = 3$), Si, ($Z_{ef} = 4$), P ($Z_{ef} = 5$), S ($Z_{ef} = 6$) y Ar ($Z_{ef} = 8$) y, finalmente, el ion Na^+ ($n = 2$) con un valor de Z_{ef} muy alto por tratarse de un ion, es la especie que posee mayor energía de ionización de todas las propuestas.

En el caso de la pareja P−S, la energía de ionización del S debería ser mayor que la del P, sin embargo, se produce una anomalía que se debe a que el fósforo, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

tiene los tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras que el azufre tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca que exista repulsión electrostática entre ellos y facilite, por tanto, la eliminación de este último electrón. De acuerdo con lo expuesto, P tiene mayor energía de ionización que S.

Fósforo			
$3s$	$3p$		
↑↓	↑	↑	↑

Azufre			
$3s$	$3p$		
↑↓	↑↓	↑	↑

Por tanto, las especies ordenadas de menor a mayor energía de ionización son:

$$Rb < Si < S < P < Ar < Na^+$$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son:

$$Rb\ (403) < Si\ (787) < S\ (1.000) < P\ (1.012) < Ar\ (1.521) < Na^+\ (4.562)$$

12.34. Dados los elementos A (Z= 6), B (Z= 9) y C (Z= 19) y sin necesidad de tener que identificarlos, se pide:
a) El número de electrones de valencia de cada uno.
b) Indique cuáles son metales y cuáles no metales.
c) La fórmula de los compuestos que B puede formar con todos los demás, indicando cuáles son iónicos y cuáles covalentes.
d) El elemento que presentará mayor afinidad electrónica.
e) El elemento menos electronegativo.

(Canarias 2011)

▪ Elemento $Z = 6$

a-b) El elemento A cuyo número atómico es 6 tiene la configuración electrónica abreviada [He] $2s^2\ 2p^2$. Tiene cuatro electrones de valencia y forma enlaces covalentes compartiendo cuatro electrones con otros átomos, se trata de un no metal.

▪ Elemento $Z = 9$

a-b) El elemento B cuyo número atómico es 9 tiene la configuración electrónica abreviada [He] $2s^2\ 2p^5$. Tiene siete electrones de valencia y tiende a captar (formando un enlace iónico) o a compartir un electrón con otro átomo (formando un enlace covalente), se trata de un no metal.

▪ Elemento $Z = 19$

a-b) El elemento C cuyo número atómico es 19 tiene la configuración electrónica abreviada [Ar] $4s^1$. Tiene un electrón de valencia y tiende a ceder un electrón a otro átomo formando un enlace iónico, se trata de un metal.

c) La fórmula más probable para la combinación de B con A es AB_4, ya que A comparte cuatro electrones mientras que B solo uno para conseguir ambos una estructura electrónica muy estable de gas noble. Al tratarse de elementos que no tienden a ceder electrones el enlace es predominantemente covalente.

La fórmula más probable para la combinación de B con C es CB, ya que C cede un electrón mientras que B lo capta para conseguir ambos una estructura electrónica muy estable de gas noble. Al tratarse de elementos que uno de ellos tiende a ceder electrones y el otro a captarlos el enlace es predominantemente iónico.

d) De los tres elementos propuestos el que presenta mayor afinidad electrónica es del número atómico, $Z = 9$ ya que tiene siete electrones de valencia y tiene una elevada tendencia a completar su capa de valencia captando o compartiendo un único electrón para conseguir una configuración electrónica, muy estable, de gas noble.

e) De los tres elementos propuestos el que presenta menor electronegatividad es aquel cuyo número atómico es $Z = 19$, ya que por tener un único electrón de valencia posee una elevada tendencia a cederlo para conseguir una configuración electrónica, muy estable, de gas noble.

12.35. Dados los elementos, Na (Z= 11), magnesio (Z= 12), K (Z= 19) y Ca (Z= 20), indique, razonando la respuesta, cuál de ellos es el que necesitará más energía para que se ionice perdiendo un electrón.

(Canarias 2012)

La energía de ionización, E_i, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$E_i = 1.312\,\frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 1.312 = \text{constante en kJ mol}^{-1} \\ Z_{ef} = \text{carga nuclear efectiva} \\ n = \text{nº cuántico principal (periodo)} \end{cases}$$

La carga nuclear efectiva en un periodo crece al aumentar el número atómico Z, mientras que en un grupo se mantiene constante. De forma aproximada es igual a:

$$Z_{ef} = Z - \#\ e^- \text{ internos} = \#\ e^- \text{ externos}$$

Para los elementos propuestos se puede plantear la siguiente tabla:

Elemento	Na	Mg	K	Ca
Z	11	12	19	20
Estr. Elect.	[Ne] $3s^1$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $4s^1$	[Ar] $4s^2$
Z_{ef} (aprox.)	1	2	1	2
n	3	3	4	4

De las especies propuestas, la que presenta mayor energía de ionización es la aquella que tenga mayor valor de Z_{ef} y menor valor de n. De acuerdo con los valores de tabla, se trata del Mg.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de E_i (kJ mol^{-1}) son:

K (419) < Na (496) < Ca (590) < Mg (738)

12.36. Ordene las siguientes especies en orden creciente de su radio, justificando la respuesta: Be^{2+}, Sr, Ne, O, Cs y S.

(Preselección Valencia 2012)

El radio de un átomo aumenta en un:

- grupo al aumentar el valor del número cuántico principal n.
- periodo al disminuir el valor del número atómico y con ello su carga nuclear efectiva.

Las especies de menor tamaño serán las correspondientes a los elementos del segundo periodo ($n = 2$):

▪ El berilio (Be) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2$, y si pierde los dos electrones del orbital $2s$ se transforma en Be^{2+} que debido a la gran carga nuclear efectiva que posee reduce considerablemente su tamaño y es, por ello, de las especies propuestas, la de menor tamaño.

▪ El neón (Ne) es un elemento que pertenece al grupo 18 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^6$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 10.

▪ El oxígeno (O) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [He] $2s^2\ 2p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 8.

Les sigue, la especie perteneciente al tercer periodo ($n = 3$):

▪ El azufre (S) es un elemento que pertenece al grupo 16 y periodo 3 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 16.

A continuación, la especie perteneciente al quinto periodo ($n = 5$):

▪ El estroncio (Sr) es un elemento que pertenece al grupo 2 y periodo 5 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Kr] $5s^2$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 38.

Finalmente, la especie perteneciente al sexto periodo ($n = 6$):

▪ El cesio (Cs) es un elemento que pertenece al grupo 1 y periodo 6 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica abreviada es [Xe] $6s^1$. Sumando sus electrones se obtiene que su número atómico es 55.

Por tanto, las especies ordenadas por tamaño creciente son:

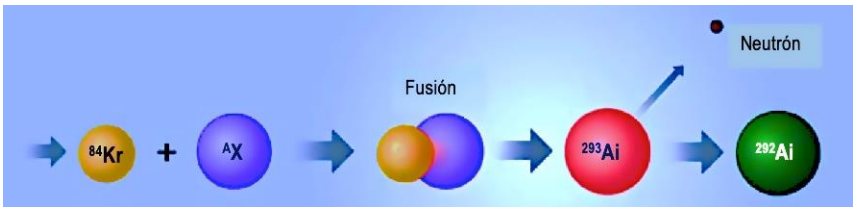
$Be^{2+} < Ne < O < S < Sr < Cs$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores del radio iónico (pm) son:

Be^{2+} (27) < Ne (71) < O (73) < S (104) < Sr (215) < Cs (265)

12.37. Aigor, el fiel e inepto ayudante del profesor Sergei Deveraux, la inefable becaria Pepita Borderline y el técnico de laboratorio Manolo von Vortex han conseguido lo que desde hace años persiguen multitud de grupos de investigadores de indudable prestigio internacional: la "cold fusion", procedimiento de síntesis de nuevos elementos químicos con temperaturas relativamente bajas comparadas con las necesarias para la fusión nuclear, anunciado en 1984 por los americanos Stanley Pons y Martin Fleischmann.

El éxito alcanzado por Aigor y sus colegas se ha conseguido con un reactor de fusión portátil que Aigor y Manolo han construido cuando pretendían arreglar una vieja heladera con la que fabricar la famosa horchata valenciana. Con esta increíble máquina y lo aprendido con el profesor Deveraux sobre síntesis de nuevos elementos después de su estancia en Berkeley con Seaborg, McMillan y Ghiorso, han conseguido sintetizar unos pocos átomos del nuevo elemento número 119 de la Tabla Periódica, al que han bautizado provisionalmente con el nombre de "aigorio" (Ai) hasta que la IUPAC decida el nombre oficial del mismo. Mediante un espectrómetro de masas han determinado que el núclido obtenido tiene un número másico de 293.



Un esquema del proceso de fusión que han realizado es el que muestra la imagen.

a) Escriba la estructura electrónica del "aigorio".

b) Especifique el número de cada una de las partículas que contienen ambos núcleos de Ai.

c) Identifique el grupo y el periodo de la Tabla Periódica a los que pertenece este hipotético elemento.

d) Explique si el "aigorio" es diamagnético o paramagnético.

e) En el esquema del proceso, se observa que el proyectil que han empleado para bombardear es un isótopo de kriptón de número másico 84. ¿Cuál es el isótopo AX que han utilizado como blanco?

(Valencia 2019)

a) El aigorio ($Z = 119$) tiene la siguiente estructura electrónica abreviada: [Og] $8s^1$.

b) $Z = 119$ indica que tiene 119 protones, $A = 293$ indica su número de nucleones, por lo tanto, contiene 174 neutrones y $A = 292$ indica que contiene 173 neutrones.

c) Como el electrón diferenciador es el $8s^1$ el elemento se encuentra en el periodo 8 y grupo 1 de la Tabla Periódica.

d) Presenta un electrón desapareado en el único orbital no está completamente ocupado, por lo tanto, se trata de una especie paramagnética.

e) La reacción nuclear de fusión es:

$$^{84}_{36}\text{Kr} + {}^{209}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{293}_{119}\text{Ai} \rightarrow {}^{292}_{119}\text{Ai} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

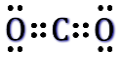
El blanco X es el isótopo $^{209}_{83}$Bi.

13. ENLACE y GEOMETRÍA MOLECULAR

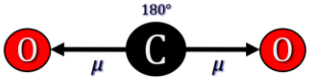
13.1. Escriba las estructuras de Lewis de las moléculas de CO_2 y H_2O. ¿Serán compuestos polares?

(Canarias 1996)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:



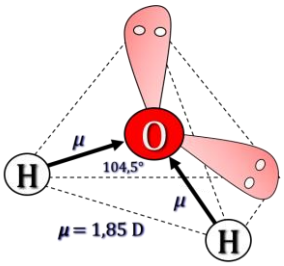
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.



Al ser el oxígeno (χ = 3,44) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno, C → O. Como ambos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es linela, su resultante es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de agua es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

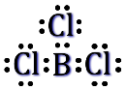


Al ser el oxígeno (χ = 3,44) más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno, H → O. Como ambos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es angular, su resultante no es nula (μ = 1,85 D) y la molécula es polar.

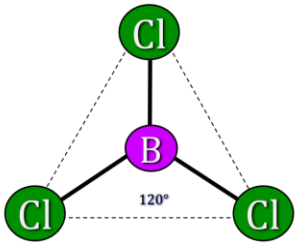
13.2. Explique la geometría molecular del tricloruro de boro, etano y etino.

(Canarias 1996)

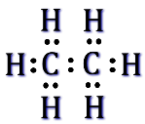
▪ La estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de boro es:



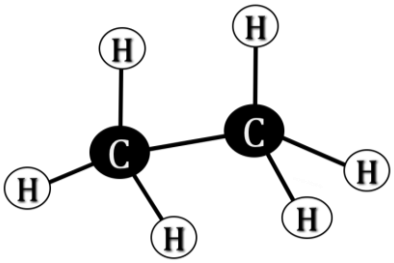
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el BCl_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es triangular plana en la que los ángulos de enlace son de 120°.



▪ La estructura de Lewis de la molécula de etano es:

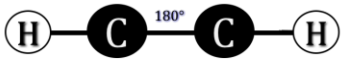


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH_3–CH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo de carbono (central) se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica en la que los ángulos de enlace son de, aproximadamente, 109,5°.



▪ La estructura de Lewis de la molécula de etino o acetileno es:

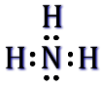
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH≡CH es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo de carbono (central) se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal en la que los ángulos de enlace son de 180°.



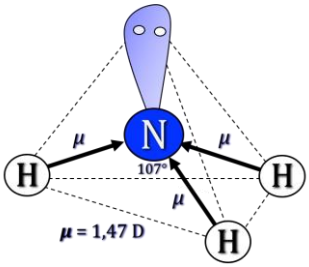
13.3. El NH_3 y el BF_3 son dos compuestos del tipo AX_3, sin embargo, el primero tiene un momento dipolar de $4{,}97\cdot10^{-30}$ C m, mientras que el del segundo es cero. ¿Cómo se interpreta estos datos?

(Canarias 1998)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

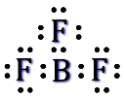


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 es una molécula del tipo AX_3E, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir un par de electrones solitarios sobre el nitrógeno, la molécula presenta una geometría molecular piramidal con ángulos de enlace teóricos de 109,5° aunque la repulsión que ejerce el par de electrones solitarios hace que este ángulo sea algo menor, 107° según la bibliografía.

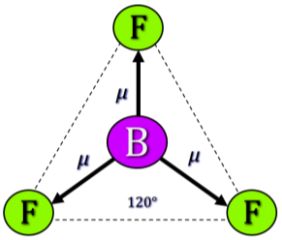


Al ser el nitrógeno más electronegativo (χ = 3,04) que el hidrógeno (χ = 2,20) la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el nitrógeno, H → N. Como los tres vectores momento dipolar son iguales y la geometría es piramidal, su resultante no es nula (según la bibliografía, $\boldsymbol{\mu}$ = $4{,}97\cdot10^{-30}$ C m), por tanto, la molécula es polar .

▪ La estructura de Lewis de la molécula de trifluoruro de boro es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BF_3 es una molécula del tipo AX_3, con número estérico 3, a la que corresponde una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al no existir pares de electrones solitarios sobre el boro, coinciden la distribución y forma de la molécula, por lo tanto, esta presenta una geometría molecular triangular plana con ángulos de enlace de 120°.

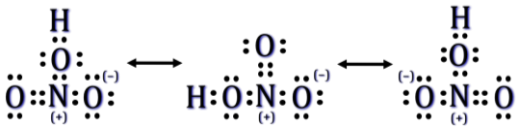


Al ser el flúor más electronegativo (χ = 3,98) que el boro (χ = 2,04), la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el flúor, B → F. Como los tres vectores momento dipolar son iguales y la geometría es triangular, su resultante es nula y la molécula es no polar.

13.4. Describa las formas resonantes para la molécula de HNO_3.

(Canarias 1998)

Las diferentes estructuras de Lewis resonantes de la molécula de ácido nítrico son:



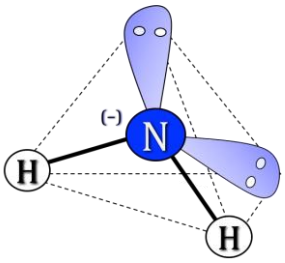
13.5. Ordene las siguientes especies por orden creciente de ángulo de enlace:

NH_2^- NH_3 NH_4^+

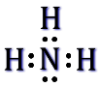
(Canarias 1998)

▪ La estructura de Lewis del ion azanuro es:

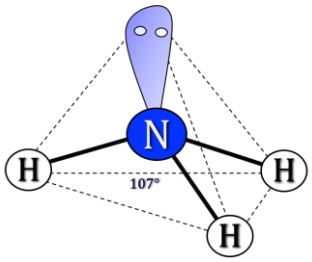
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_2^- es una especie del tipo AX_2E_2, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir dos pares de electrones solitarios sobre el nitrógeno, la especie presenta una geometría molecular angular con ángulos de enlace menores de 109,5° debido a la repulsión que ejercen los pares de electrones solitarios.



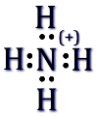
▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:



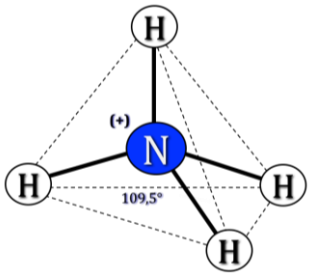
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 es una molécula del tipo AX_3E, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir un par de electrones solitarios sobre el nitrógeno, la molécula presenta una geometría molecular piramidal con ángulos de enlace teóricos de 109,5° aunque la repulsión que ejerce el par de electrones solitarios hace que este ángulo sea algo menor, 107° según la bibliografía.



▪ La estructura de Lewis del ion amonio es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_4^+ es una especie del tipo AX_4, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al no existir pares de electrones solitarios sobre el nitrógeno, coinciden la distribución y forma de la especie, por lo tanto esta presenta una geometría molecular tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.

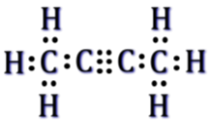


El orden creciente de ángulos de enlace es, $NH_2^- < NH_3 < NH_4^+$.

13.6. Indique cuántos enlaces σ y π tiene la molécula de 2-butino. ¿De qué tipo son los enlaces σ?

(Extremadura 1998)

La estructura de Lewis de la molécula de 2-butino es:



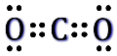
Los enlaces sencillos, 6 C–H y 1 C–C, son enlaces covalentes σ, y el enlace triple C≡C, está formado por 1 enlace σ y 2 enlaces π. La molécula tiene, en total, 8 enlaces σ y 2 enlaces π.

13.7. Indique, dentro de cada pareja de especies, cuál de ellas presenta un mayor ángulo de enlace O—X—O.

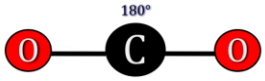
a) NO_2^- y NO_3^- **b) CO_2 y SO_2** **c) SO_3^{2-} y SO_4^{2-}**
d) ClO_3^- y ClO_4^- **e) SO_2 y SO_3** **f) SO_3^{2-} y NO_3^-**

(Valencia 1999)

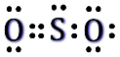
▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:

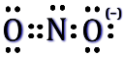


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y forma geométrica es lineal con un ángulo de enlace de 180°.

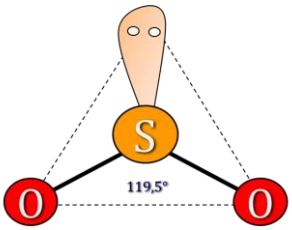


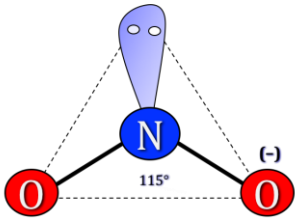
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de dióxido de azufre y del ion nitrito son:



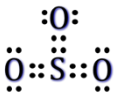


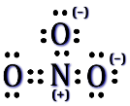
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_2 y NO_2^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central. El ángulo de enlace es algo menor de 120° debido a la repulsión que provoca el par de electrones solitario que hay sobre los átomos azufre y de nitrógeno.



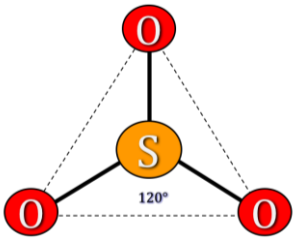


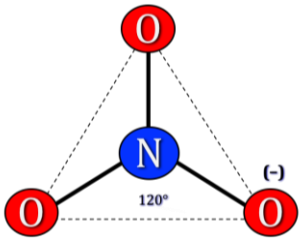
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de trióxido de azufre y del ion nitrato son:



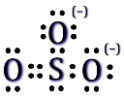


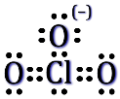
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_3 y NO_3^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana con ángulos de enlace de 120°.



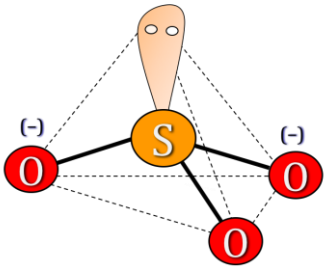


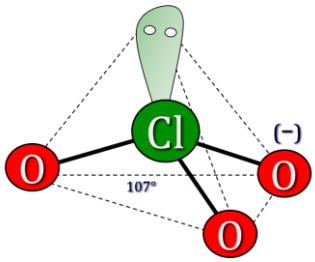
▪ Las estructuras de Lewis de los iones sulfito y clorato son:



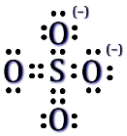


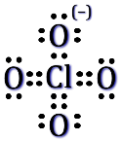
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_3^{2-} y ClO_3^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central. Los ángulos de enlace son algo menores de 109,5° debido a la repulsión que provoca el par de electrones solitario que hay sobre los átomo de azufre y cloro.



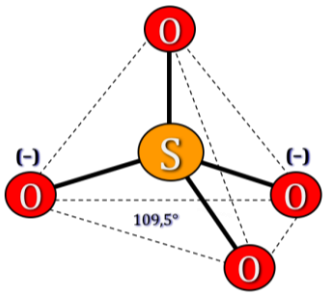


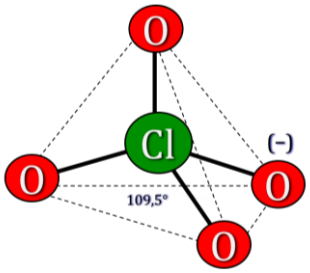
▪ Las estructuras de Lewis de los iones sulfato y perclorato son:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_4^{2-} y ClO_4^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.





De acuerdo con lo anteriormente expuesto:

a) El ángulo O–N–O es mayor en el NO_3^- que en el NO_2^-.

b) El ángulo O–X–O es mayor en el CO_2 que en el SO_2.

c) El ángulo O–S–O es mayor en el SO_4^{2-} que en el SO_3^{2-}.

d) El ángulo O–Cl–O es mayor en el ClO_4^- que en el ClO_3^-.

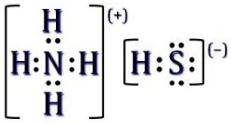
e) El ángulo O–S–O es mayor en el SO_3 que en el SO_2.

f) El ángulo O–X–O es mayor en el NO_3^- que en el SO_3^{2-}.

13.8. Dibuje el diagrama de Lewis de la molécula de NH_4HS y explique si sigue la regla del octeto y qué tipos de enlaces existen.

(Galicia 2000)

Como se observa en la estructura de Lewis:



todos los átomos de la molécula cumplen la regla del octeto (es preciso señalar que el átomo de hidrógeno llena su única capa con solo 2 electrones).

Respecto a los enlaces existentes:

- Entre los iones amonio, NH_4^+, e hidrogenosulfuro, HS^-, existe un enlace iónico.
- Dentro del ion amonio, los enlaces N–H son enlaces covalentes con la particularidad de que uno de ellos es covalente coordinado o dativo.
- El enlace H–S existente en el ion hidrogenosulfuro es un enlace covalente.

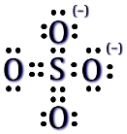
13.9. De las siguientes moléculas o iones:

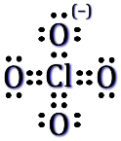
XeF_4, SF_4, SO_4^{2-} y ClO_4^-

indique las que tienen geometría tetraédrica.

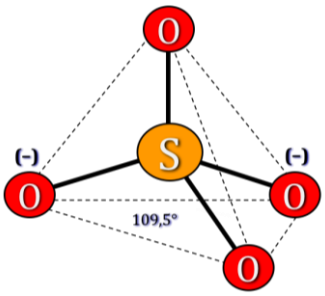
(Valencia 2001)

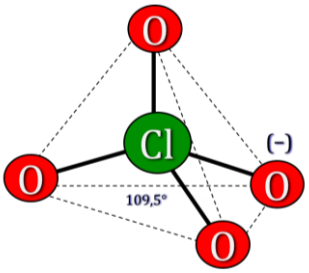
▪ Las estructuras de Lewis de los iones sulfato y perclorato son:



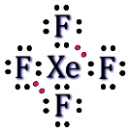


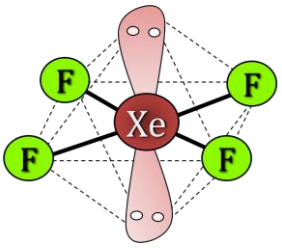
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_4^{2-} y ClO_4^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.





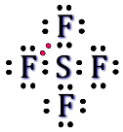
▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetrafluoruro de xenón es:

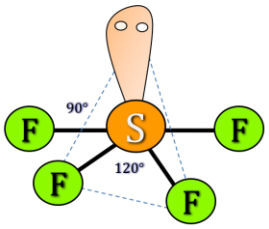




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el XeF_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 6 por lo que su disposición es octaédrica y su geometría cuadrada plana ya que solo hay cuatro ligandos unidos al átomo central.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetrafluoruro de azufre es:



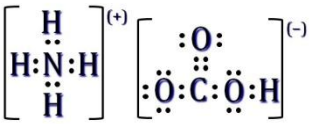


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SF_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 5 por lo que su disposición es de bipirámide trigonal y su geometría de "balancín" ya que solo hay cuatro ligandos unidos al átomo central y es la que presenta menos repulsiones de 90° entre el par de electrones solitario y los pares de electrones enlazantes.

13.10. Dibuje el diagrama de Lewis de la molécula de NH_4HCO_3 y explique si sigue la regla del octeto y qué tipos de enlaces existen.

(Galicia 2001)

Como se observa en la estructura de Lewis:



todos los átomos de la molécula cumplen la regla del octeto (es preciso señalar que el átomo de hidrógeno llena su única capa con solo 2 electrones).

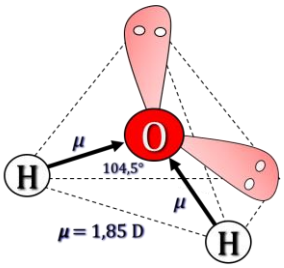
Respecto a los enlaces existentes:

- Entre los iones amonio, NH_4^+, e hidrogenocarbonato, HCO_3^-, existe un enlace iónico.
- Dentro del ion amonio, los enlaces N–H son enlaces covalentes con la particularidad de que uno de ellos es covalente coordinado o dativo.
- Los enlaces C–O y H–O existentes en el ion hidrogenocarbonato son enlaces covalentes.

13.11. En las moléculas que se indican:
H_2O, SiH_4, CCl_4 y CS_2
señale las que tienen momento dipolar permanente.

(Valencia 2002)

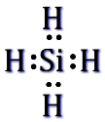
- La estructura de Lewis de la molécula de agua es:

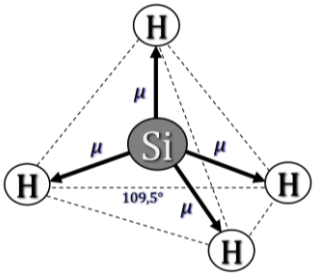


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno H → O. Como ambos dipolos son iguales y la geometría angular, la resultante de los vectores momento dipolar no es nula (μ = 1,85 D) y la molécula es polar.

- La estructura de Lewis de la molécula de silano es:

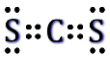




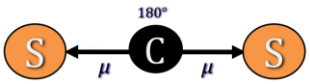
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SiH_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Como el hidrógeno (χ = 2,20) es más electronegativo que el silicio (χ = 1,90) existen cuatro dipolos dirigidos hacia el hidrógeno Si → H. Como los cuatro dipolos son iguales y la geometría tetraédrica, la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

- La estructura de Lewis de la molécula de disulfuro de carbono es:

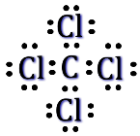


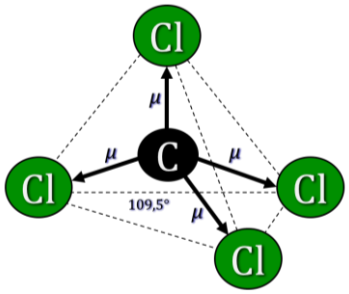
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CS_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.



Como el azufre ($\chi = 2{,}58$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) existen dos dipolos dirigidos hacia el azufre C → S. Como ambos dipolos son iguales y la geometría angular, la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetracloruro de carbono es:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CCl_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Como el cloro ($\chi = 3{,}16$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) existen cuatro dipolos dirigidos hacia el cloro C → Cl. Como los cuatro dipolos son iguales y la geometría tetraédrica, la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

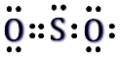
13.12. De las siguientes moléculas o iones:

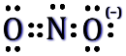
CO_2, SO_2, NO_2^- y ICl_2^-

indique cuáles son lineales justificando la respuesta.

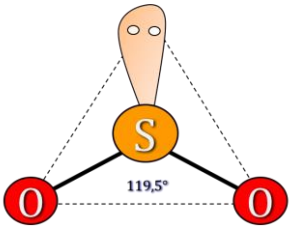
(Valencia 2002)

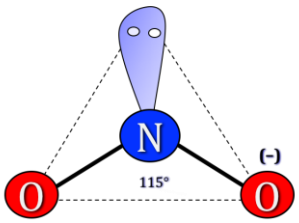
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de dióxido de azufre y del ion nitrito son:



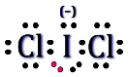


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_2 y NO_2^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central. El ángulo de enlace es algo menor de 120° debido a la repulsión que provoca el par de electrones solitario que hay sobre los átomos azufre y de nitrógeno.

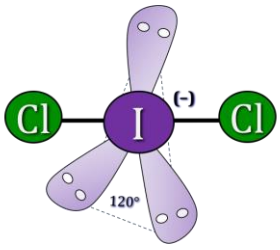




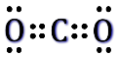
▪ La estructura de Lewis del ion dicloruroyodato(1–) es:



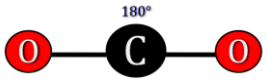
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el ICl_2^- es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 5 por lo que su disposición es de bipirámide trigonal y su geometría lineal ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central y es la que presenta menos repulsiones de 90° entre pares solitarios y los pares enlazantes.



▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.



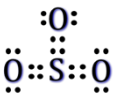
13.13. De las siguientes moléculas:

SO_3, SO_2, NH_3, H_2O, CCl_4, PCl_5 y CH_3CH_2OH

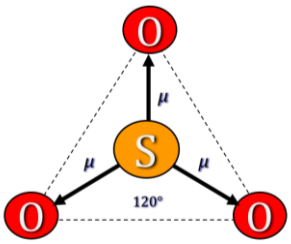
indique cuáles son polares justificando la respuesta.

(Valencia 2002)

▪ La estructura de Lewis, considerando capa de valencia expandida, de la molécula de trióxido de azufre es:

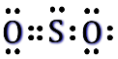


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SO_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular.

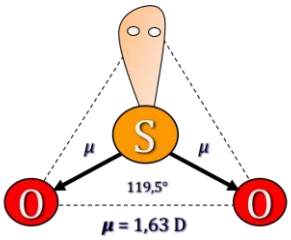


Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el azufre (χ = 2,58) existen tres dipolos dirigidos hacia el oxígeno S → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de azufre es:



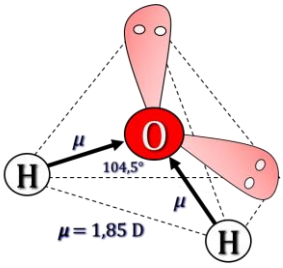
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.



Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el azufre (χ = 2,58) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno S → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,63 D) y la molécula es polar.

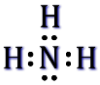
▪ La estructura de Lewis de la molécula de agua es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

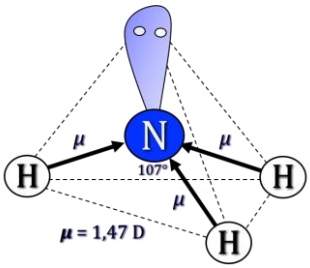


Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno H → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,85 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

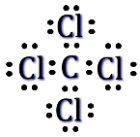


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 es una molécula del tipo AX_3E, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir un par de electrones solitarios sobre el nitrógeno la molécula presenta una geometría molecular piramidal.

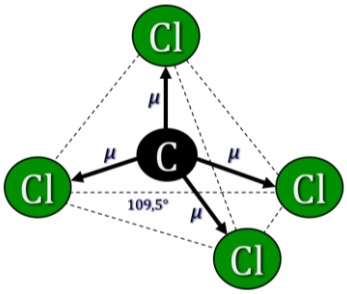


Al ser el nitrógeno más electronegativo (χ = 3,04) que el hidrógeno (χ = 2,20) la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el nitrógeno, H → N. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,47 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetracloruro de carbono es:

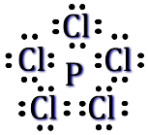


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CCl_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

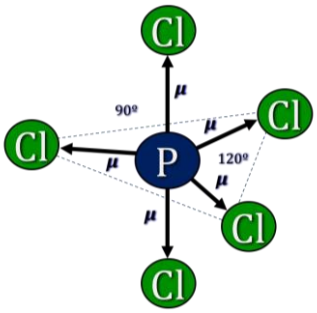


Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) existen cuatro dipolos dirigidos hacia el cloro C → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de pentacloruro de fósforo es:

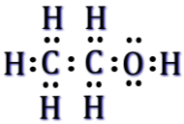


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el PCl_5 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_5 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 5 por lo que su disposición y geometría es de bipirámide trigonal.

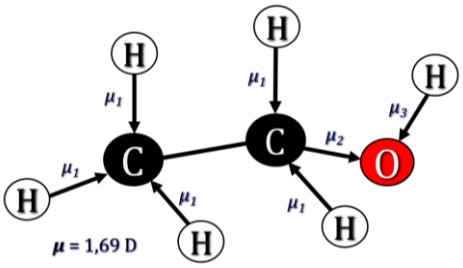


Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el fósforo (χ = 2,19) existen cinco dipolos dirigidos hacia el cloro P → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de etanol es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH_3CH_2OH es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.



Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) y que el hidrógeno (χ = 2,20) existen siete dipolos dirigidos, cinco hacia el carbono H → C y dos hacia el oxígeno H → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,69 D) y la molécula es polar.

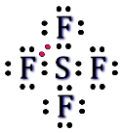
13.14. De las siguientes moléculas o iones:

CCl_4, SF_4, ICl_4^- y ClO_4^-

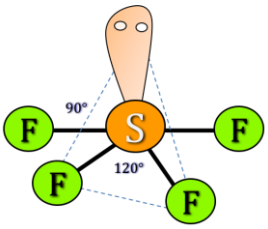
indique las que son tetraédricas, justificando la respuesta.

(Valencia 2003) (Valencia 2005)

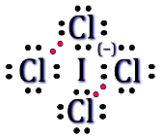
▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetrafluoruro de azufre es:



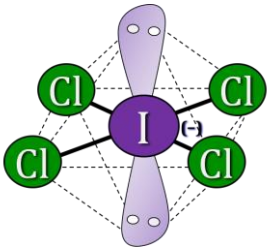
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SF_4 es una molécula que se ajusta a la fórmula AX_4E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 5 con una disposición de bipirámide trigonal y geometría de "balancín" ya que solo hay cuatro ligandos unidos al átomo central y es la que presenta menos repulsiones de 90° entre el par de electrones solitario y los pares de electrones enlazantes.



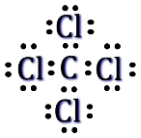
▪ La estructura de Lewis del ion tetracloruroyodato(1−) es:

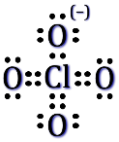


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el ICl_4^- es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 6 por lo que su disposición es octaédrica y su geometría cuadrada plana ya que solo hay cuatro ligandos unidos al átomo central.

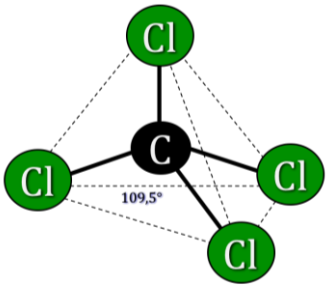


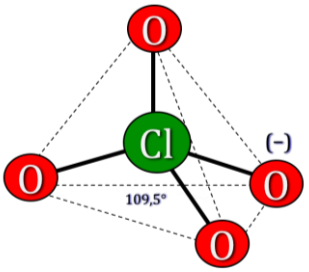
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de tetracloruro de carbono y del ion perlorato son:





▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, CCl_4 y ClO_4^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

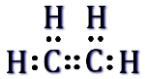




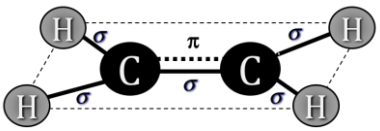
13.15. Explique la molécula de eteno indicando la hibridación de los átomos de carbono, la geometría que presenta y los enlaces σ y π realizando un diagrama de los mismos.

(Canarias 2004)

La estructura de Lewis de la molécula de etileno es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el C_2H_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo de carbono (central) se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular.



Ambos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y forman tres enlaces con ángulos de 120° por lo que la molécula resultante tiene geometría plana, en la que existen 4 enlaces sencillos, C–H, que son enlaces σ, y un enlace doble C=C, que está formado por un enlace σ y un enlace π.

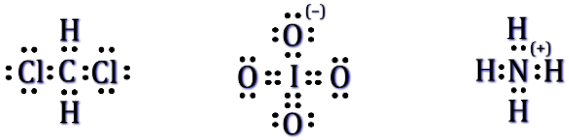
13.16. De las siguientes moléculas o iones:

CH_2Cl_2, IO_4^-, NH_4^+ y ICl_4^-

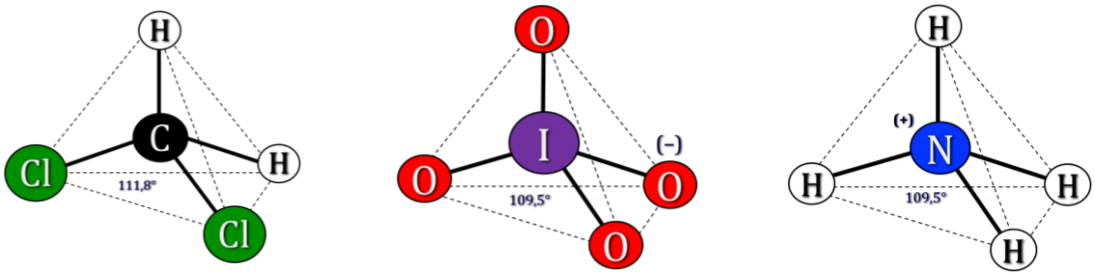
indique las que son tetraédricas, justificando la respuesta.

(Valencia 2004)

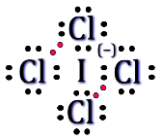
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de diclorometano y de los iones peryodato y amonio son:



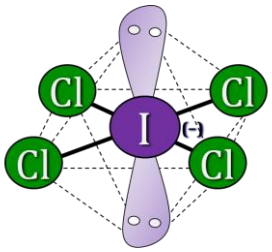
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, CH_2Cl_2, IO_4^- y NH_4^+ son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.



▪ La estructura de Lewis del ion tetracloruroyodato(1–) es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el ICl_4^- es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 6 por lo que su disposición es octaédrica y su geometría cuadrada plana ya que solo hay cuatro ligandos unidos al átomo central.



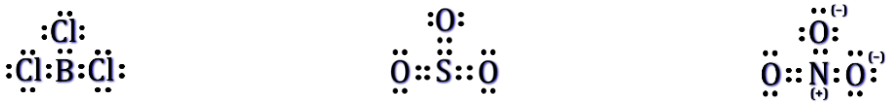
13.17. De las siguientes moléculas o iones:

BCl_3, SO_3, ClO_3^-, NO_3^- y NH_3

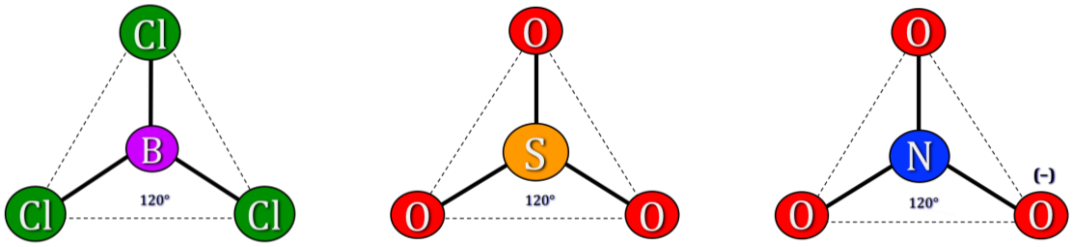
indique justificando la respuesta, las que son piramidales.

(Valencia 2004) (Valencia 2007)

▪ Las estructuras de Lewis de las moléculas de tricloruro de boro, trióxido de azufre y del ion nitrato son:

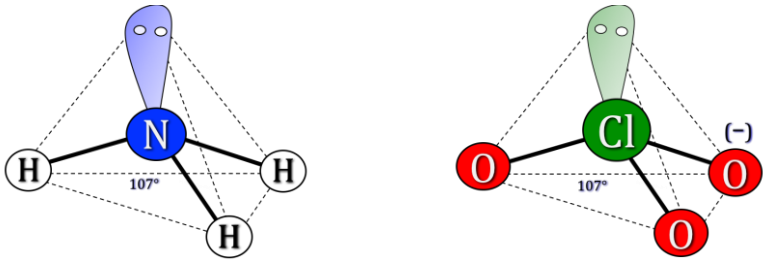


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV BCl_3, SO_3 y NO_3^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana.



▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de amoniaco y del ion clorato son:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, NH_3 y ClO_3^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.



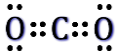
13.18. De las siguientes moléculas:

CO_2, SO_2, $SnCl_2$ y H_2O

indique las que son polares, justificando la respuesta.

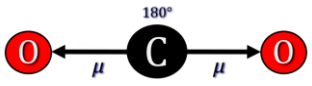
(Valencia 2004)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:

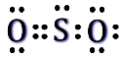


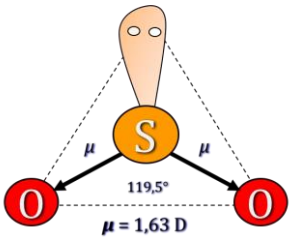
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición su geometría es lineal.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno C → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.



▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de azufre es:

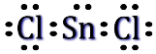


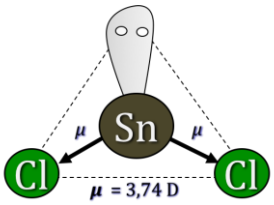


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el azufre (χ = 2,58) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno S → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,63 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dicloruro de estaño es:

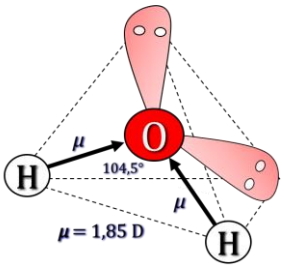




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $SnCl_2$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el estaño (χ = 2,20) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno Sn → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 3,74 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de agua es:



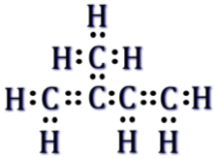
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno H → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,85 D) y la molécula es polar.

6.19. El isopreno (2-metil-1,3-butadieno) es un monómero que se emplea en la fabricación de cauchos. Indique qué tipo de hibridación presenta cada átomo de carbono y mediante un esquema representa los enlaces σ y π que existen.

(Canarias 2005)

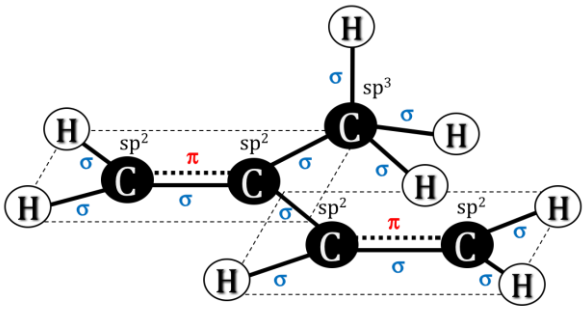
La estructura de Lewis de la molécula de isopreno es:



▪ El átomo de carbono con todos todos los enlaces sencillos (grupo metilo) presenta hibridación sp^3 y forma cuatro enlaces con ángulos de 109,5°.

▪ Los átomos de carbono con doble enlace presentan hibridación sp^2 y forman tres enlaces con ángulos de 120°.

Los enlaces sencillos, 8 C–H y 1 C–C, son enlaces σ, y los dos dobles enlaces C=C, están formados por 1 enlace σ y 1 enlace π.



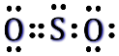
13.20. De las siguientes moléculas:

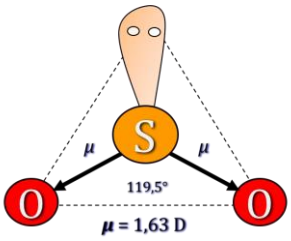
CO_2, SO_2, BCl_3, H_2O, CCl_4 y NH_3

indique, justificando la respuesta, las que son polares y las que son apolares.

(Valencia 2005) (Valencia 2007)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de azufre es:

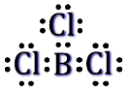


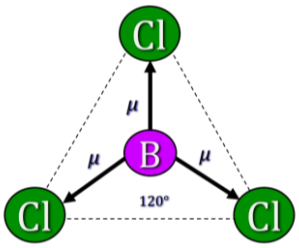


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el azufre (χ = 2,58) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno S → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,63 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de boro es:

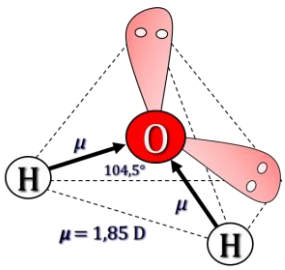




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el BCl_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular.

Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el boro (χ = 2,04) existen tres dipolos dirigidos hacia el cloro B → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

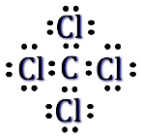
▪ La estructura de Lewis de la molécula de agua es:



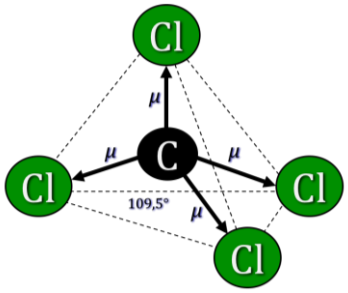
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno H → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,85 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetracloruro de carbono es:

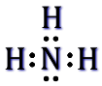


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CCl_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

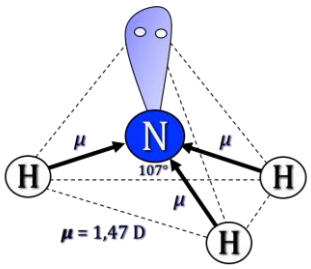


Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) existen cuatro dipolos dirigidos hacia el cloro C → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

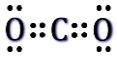


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.

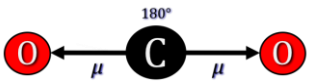


Como el nitrógeno (χ = 3,04) es más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen tres dipolos dirigidos hacia el nitrógeno H → N. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,47 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición su geometría es lineal.



Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno C → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

13.21. Dados los compuestos:

1) OF_2 2) NaF 3) BF_3

a) Indique de forma razonada el tipo de enlace que presenta cada uno.

b) Indique la hibridación del átomo central en los compuestos que sean covalentes y haga una estimación del valor del ángulo de enlace.

(Canarias 2006)

a) Las diferencias de electronegatividad entre los elementos que forman los compuestos dados son:

Compuesto	OF_2	NaF	BF_3
$\Delta\chi$	(3,98 – 3,44) = 0,54	(3,98 – 0,93) = 3,05	(3,98 – 2,04) = 1,94

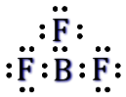
▪ Aunque el enlace O–F es polar, la diferencia de electronegatividad es menor que 1, por lo que el enlace entre ambos elementos es predominantemente covalente.

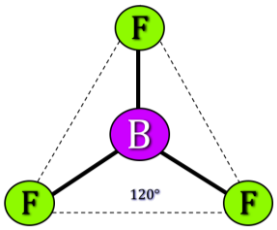
▪ El enlace Na–F es muy polar y como la diferencia de electronegatividad es mayor que 2, el enlace entre ambos elementos es predominantemente iónico.

▪ Aunque el enlace B–F es bastante polar, la diferencia de electronegatividad está comprendida entre 1 y 2, por lo que el enlace entre ambos elementos es parcialmente covalente.

b) Los compuestos con enlace predominantemente covalente son OF_2 y BF_3.

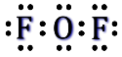
▪ La estructura de Lewis de la molécula trifluoruro de boro es:

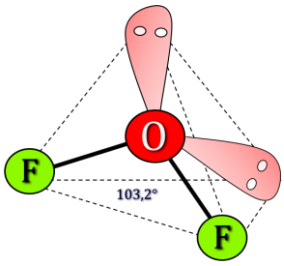




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BF_3 es una molécula del tipo AX_3, con número estérico 3, a la que corresponde una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo de boro. Un átomo con esa distribución presenta hibridación sp^2 y tiene ángulos de enlace de 120°.

▪ La estructura de Lewis de la molécula difluoruro de oxígeno es:



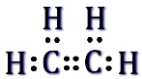


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el OF_2 es una molécula del tipo AX_2E_2, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo de oxígeno. Un átomo con esa distribución presenta hibridación sp^3 y tiene ángulos teóricos de enlace de 109,5°; aunque la repulsión que ejercen los dos pares de electrones solitarios hace que este ángulo sea algo menor, 103,2° según la bibliografía.

13.22. Sabiendo que el eteno tiene una estructura plana y el que el etino es lineal:
a) Indique la hibridación de cada uno de los átomos de carbono de dichos compuestos.
b) Haga un esquema de cada uno de los compuestos indicando los ángulos de enlace, así como los tipos de enlace σ y π presentes.

(Canarias 2006)

a) Las estructuras de Lewis de las moléculas de etileno y acetileno son:

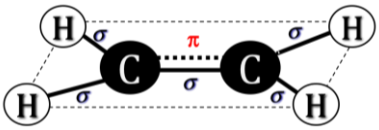


▪ En el C_2H_4 los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y forman tres enlaces con ángulos de 120°.

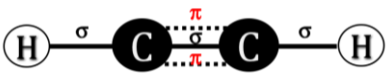
▪ En el C_2H_2 los átomos de carbono presentan hibridación sp y forman dos enlaces con ángulos de 180°.

b) En ambos compuestos, los enlaces sencillos C–H, son enlaces σ.

▪ En el C_2H_4 el doble enlace C=C está formado por 1 enlace σ y 1 enlace π.



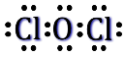
▪ En el C_2H_2 el triple enlace C≡C está formado por 1 enlace σ y 2 enlaces π.

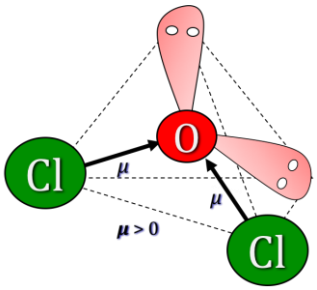


13.23. Dadas las siguientes moléculas: OCl_2, $AsCl_3$ y F_2CO.
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría molecular.
c) Explique si estas moléculas tienen o no momento dipolar.

(Preselección Valencia 2006)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dicloruro de oxígeno es:

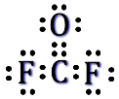


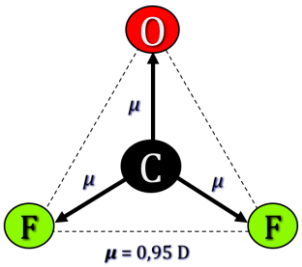


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el OCl_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el oxígeno (χ = 3,44) es más electronegativo que el cloro (χ = 3,16) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno Cl → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula (μ = 0,83 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de difluoruro de carbonilo o difluorurooxidocarbono es:

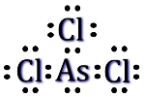


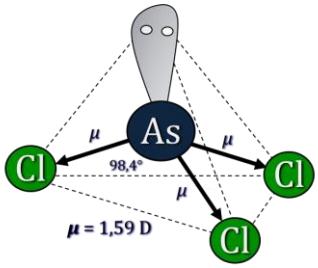


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el F_2CO es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana.

Como el flúor (χ = 3,98) y el oxígeno (χ = 3,44) son más electronegativos que el carbono (χ = 2,55) existen tres dipolos dirigidos dos hacia el flúor C → F y otro dirigido hacia el oxígeno C → O. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula (μ = 0,95 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de arsénico es:





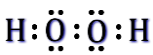
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $AsCl_3$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.

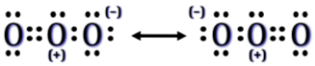
Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el arsénico (χ = 2,18) existen tres dipolos dirigidos hacia el cloro As → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula (μ = 1,59 D) y la molécula es polar.

13.24. Justifique en cuál de las siguientes moléculas: H_2O_2, O_2, O_3, cabe esperar un enlace O—O más corto.

(Valencia 2006)

Las estructuras de Lewis de las moléculas de peróxido de hidrógeno, dioxígeno y ozono son:





El orden de enlace se define como el número de pares de electrones que forman un enlace y está relacionado con la longitud de dicho enlace que es tanto más corto cuantos más pares de electrones formen dicho enlace ya que mayor atracción existirá entre los átomos.

- El orden de enlace entre los átomos de oxígeno en la molécula de H_2O_2 es 1, ya que el enlace está formado por un único par de electrones.
- El orden de enlace entre los átomos de oxígeno en la molécula de O_2es 2, ya que el enlace está formado por dos pares de electrones.
- El orden de enlace entre los átomos de oxígeno en la molécula de O_3es 1½, ya que esta molécula presenta resonancia. Esto consiste en que, experimentalmente, la longitud del enlace O–O está comprendida entre la longitud del enlace sencillo y la del doble, no es tan corto como este ni tan largo como el sencillo.

Por tanto, el enlace O–O más corto corresponde a la molécula de O_2. Consultando la bibliografía se confirma que las longitudes de los enlaces O–O (pm) son:

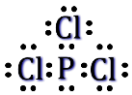
O_2 (121) < O_3 (128) < H_2O_2 (149)

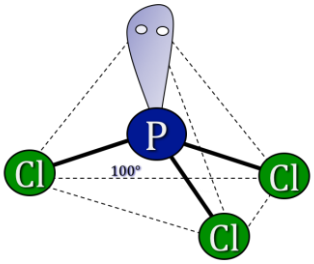
13.25. Indique la hibridación del átomo central en cada uno de los siguientes compuestos:
PCl_3, $BeCl_2$, SiF_4 y H_2S
así como, la geometría de cada molécula:

(Canarias 2007)

Para poder determinar la hibridación del átomo central de una molécula, es preciso dibujar su estructura de Lewis y a partir de la misma ver el número de pares de electrones que rodean al átomo central. Aplicando el modelo RPECV se determina su geometría molecular.

- La estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de fósforo es:

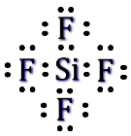


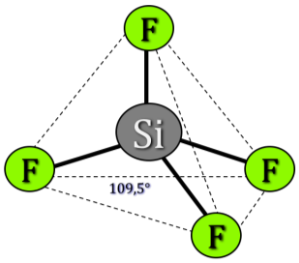


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el PCl_3 es una molécula del tipo AX_3E con número estérico (m+n) = 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo de fósforo lo que supone la formación de 4 orbitales híbridos sp^3.

Como existe un par de electrones solitario sobre el fósforo, la geometría molecular es piramidal con unos ángulos de enlace menores que los de un tetraedro (109,5°) debido a la repulsión provocada por el par de electrones solitarios. Según la bibliografía, los ángulos de enlace son de 100°.

- La estructura de Lewis de la molécula de tetrafluoruro de silicio es:

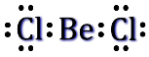




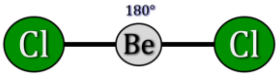
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el SiF_4 es una molécula del tipo AX_4 con número estérico (m+n) = 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo de silicio lo que supone la formación de 4 orbitales híbridos sp^3.

Como no existen pares de electrones solitarios sobre el silicio, coinciden la distribución y la geometría molecular, que es tetraédrica, con ángulos de enlace de 109,5°.

- La estructura de Lewis de la molécula de dicloruro de berilio es:

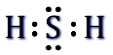


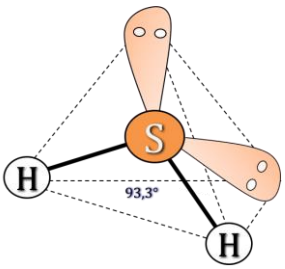
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el $BeCl_2$ es una molécula del tipo AX_2 con número estérico (m+n) = 2, a la que corresponde una distribución lineal de los ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo de berilio lo que supone la formación de 2 orbitales híbridos *sp*.



Al no existir pares de electrones solitarios sobre el berilio, coinciden la distribución de pares electrones sobre el átomo central y la geometría molecular es lineal con unos ángulos de enlace de 180°.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de sulfuro de dihidrógeno es:





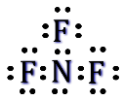
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H_2S es una molécula del tipo AX_2E_2, con número estérico (m+n) = 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo de azufre lo que supone la formación de 4 orbitales híbridos sp^3.

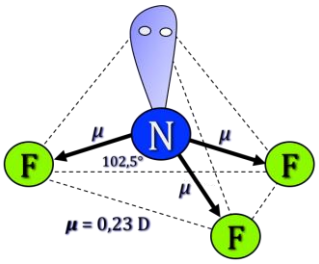
Como existen dos pares de electrones solitarios sobre el azufre, la geometría molecular es angular con ángulos de enlace menores que los de un tetraedro (109,5°) debido a la repulsión provocada por los dos pares solitarios.

13.26. Dadas las siguientes moléculas: NF_3, GeH_4 y trans-dicloroeteno:
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría molecular.
c) Indique si son o no moléculas polares, justificando la respuesta.

(Preselección Valencia 2007)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de trifluoruro de nitrógeno es:

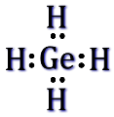


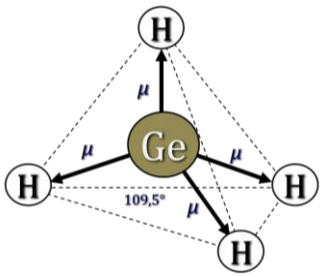


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NF_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unido al átomo central.

Como el flúor (χ = 3,98) es más electronegativo que el nitrógeno (χ = 3,04) existen tres dipolos dirigidos hacia el flúor N → F. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 0,235 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetrahidruro de germanio es:

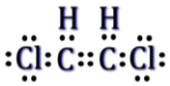




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el GeH_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

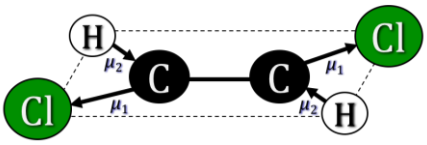
Como el hidrógeno (χ = 2,20) es más electronegativo que el germanio (χ = 2,01) existen cuatro dipolos dirigidos hacia el hidrógeno Ge → H. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de trans-dicloroeteno es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $C_2Cl_2H_2$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo de carbono, al que se considera como central, se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es triangular plana.

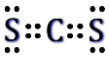
Como el cloro ($\chi = 3{,}16$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) y que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$) existen cuatro dipolos, dos dirigidos hacia el cloro C → Cl y otros dos dirigidos hacia el carbono H → C. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.



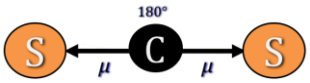
13.27. Dadas las siguientes moléculas: CH_3I, CS_2 y AsF_3.
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría molecular.
c) Explique si estas moléculas tienen o no momento dipolar.

(Preselección Valencia 2008)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de disulfuro de carbono es:

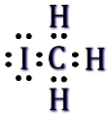


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CS_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.

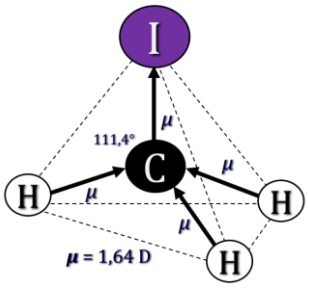


Como el azufre ($\chi = 2{,}58$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) existen dos dipolos dirigidos hacia el azufre C → S. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de yodometano es:

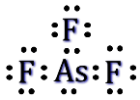


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH_3I es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

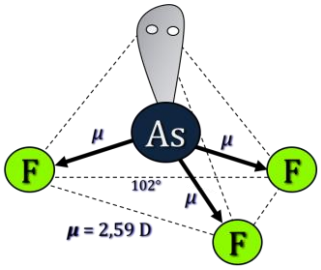


Como el yodo ($\chi = 3{,}44$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$) y este que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$) existen cuatro dipolos, tres dirigidos hacia el carbono H → C y el otro dirigido hacia el yodo C → I. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu} = 1{,}64$ D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de trifluoruro de arsénico es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el AsF_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.



Como el flúor ($\chi = 3{,}98$) es más electronegativo que el arsénico ($\chi = 2{,}04$) existen tres dipolos dirigidos hacia el flúor As → F. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu} = 2{,}59$ D) y la molécula es polar.

13.28. En la reacción entre el flúor atómico y el hidrógeno molecular se libera energía:

$$H_2(g) + F(g) \rightarrow HF(g) + H(g) \qquad \Delta H < 0$$

Indique de forma razonada qué enlace es más fuerte, el H–H o el H–F.

(Canarias 2008)

La reacción implica la rotura de un enlace H–H y la formación de un enlace H–F. Si se tiene en cuenta que el proceso es exotérmico, esto indica que la energía desprendida en la formación del enlace H–F es mayor que la que hay que aportar para romper el enlace H–H.

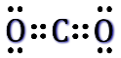
Por tanto, se puede afirmar que el enlace H–F es más fuerte que el enlace H–H.

13.29. Justifique, dentro de cada pareja de especies, las diferencias en el ángulo de enlace O—X—O.

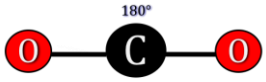
a) SO_3 y SO_3^{2-}
b) NO_2^- y NO_3^-
c) NO_2^- y CO_2
d) NO_3^- y ClO_3^-

(Valencia 2008)

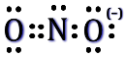
▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de carbono es:



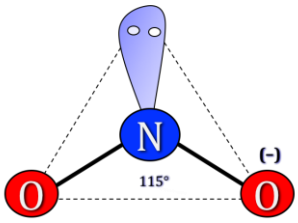
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y forma geométrica es lineal con un ángulo de enlace de 180°.



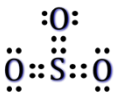
▪ La estructura de Lewis del ion nitrito es:

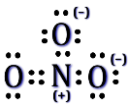


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_2^- es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central. El ángulo de enlace es algo menor de 120° debido a la repulsión que provoca el par de electrones solitario que hay sobre el átomo de nitrógeno.

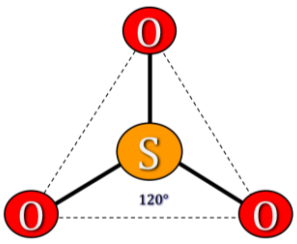


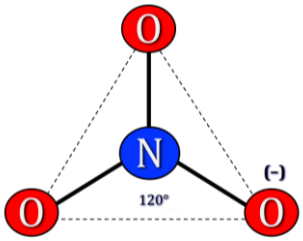
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de trióxido de azufre y del ion nitrato son:



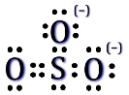


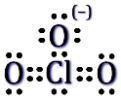
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_3 y NO_3^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana con ángulos de enlace de 120°.



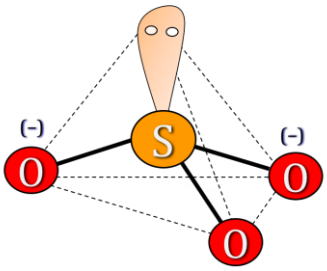


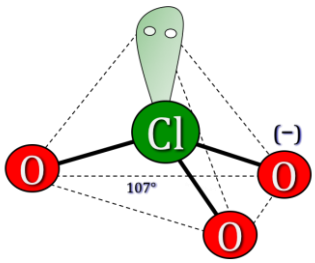
▪ Las estructuras de Lewis de los iones sulfito y clorato son:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, SO_3^{2-} y ClO_3^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central. Los ángulos de enlace son algo menores de 109,5° debido a la repulsión que provoca el par de electrones solitario que hay sobre los átomo de azufre y cloro.





De acuerdo con lo anteriormente expuesto:

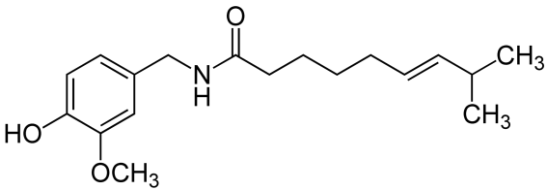
a) El ángulo O–S–O es mayor en el SO_3 que en el SO_3^{2-}.

b) El ángulo O–N–O es mayor en el NO_3^- que en el NO_2^-.

c) El ángulo O–X–O es mayor en el CO_2 que en el NO_2^-.

d) El ángulo O–X–O es mayor en el NO_3^- que en el ClO_3^-.

13.30. Los pimientos rojos disponen de compuestos químicos que además de transmitir su sabor picante también son capaces de matar bacterias. Uno de los componentes químicos aislados del pimiento rojo es la capsaicina cuya estructura se indica:



En la estructura de la capsaicina, indique:
a) ¿Cuántos carbonos con hibridación sp^3 hay?
b) ¿Cuántos enlaces pi (π)?
c) La configuración del doble enlace de la cadena carbonada ¿es cis o trans?

(Canarias 2009)

a) Los átomos de carbono que solo tienen enlaces simples presentan hibridación sp^3. En este caso hay nueve átomos de carbono con hibridación sp^3.

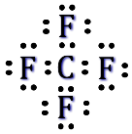
b) Los enlaces π se dan entre átomos que se unen mediante un doble o triple enlace. En este caso hay cinco dobles enlaces, tres en el anillo bencénico, uno en el grupo carbonilo y otro entre átomos de carbono C3 y C4 de la cadena carbonada. Hay en total cinco enlaces π.

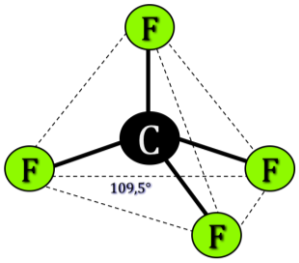
c) Como los átomos de hidrógeno que se encuentran unidos a los átomos de carbono que forman el doble enlace se encuentran en posiciones alejadas, la configuración es trans.

13.31. De acuerdo con el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) deduzca la forma geométrica de las siguientes especies químicas: CF_4, $GeBr_2$ y NH_2^-.

(Canarias 2009)

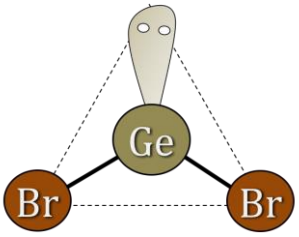
▪ La estructura de Lewis de la molécula de tetrafluoruro de carbono es:





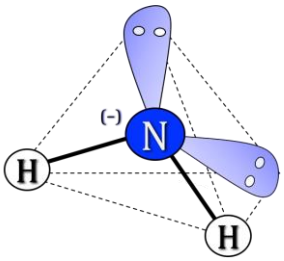
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CF_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría molecular es tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dibromuro de germanio es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $GeBr_2$ es una molécula del tipo AX_2E, con número estérico 3, a las que corresponden una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir un par de electrones solitarios sobre el germanio, la especie presenta una geometría molecular angular con un ángulo de enlace menor de 109,5° debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitarios.

▪ La estructura de Lewis del ion azanuro es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_2^- es una especie del tipo AX_2E_2, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir dos pares de electrones solitarios sobre el nitrógeno, la especie presenta una geometría molecular angular con un ángulo de enlace menor de 109,5° debido a la repulsión que ejercen los pares de electrones solitarios.

13.32. Dados los siguientes enlaces: Al–Cl; Cl–Cl; K–Cl.
a) ¿Cuál de ellos es no polar (o apolar)?
b) Solo uno de ellos representa un enlace iónico.
c) Ordene los enlaces por orden de polaridad creciente.

(Canarias 2009)

El orden creciente de la electronegatividad, según Pauling, para los elementos propuestos es:

$\chi_{(K)}$ (0,82) < $\chi_{(Al)}$ (1,61) < $\chi_{(Cl)}$ (3,16)

Las diferencias de electronegatividad entre los elementos que forman los compuestos dados son:

Compuesto	Cl_2	$AlCl_3$	KCl
$\Delta\chi$	0,00	1,55	2,34

a) El enlace Cl–Cl es covalente no polar, ya que se trata de un enlace entre átomos de un mismo elemento.

b) El enlace K–Cl es predominantemente iónico, ya que se trata de un enlace entre átomos de elementos con muy diferente electronegatividad, $\chi_{(K)}$ (0,82) << $\chi_{(Cl)}$ (3,16).

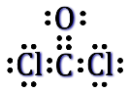
c) Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los elementos que forman el enlace, tanto más polar es este, por lo tanto, el orden de polaridad creciente de los enlaces dados es:

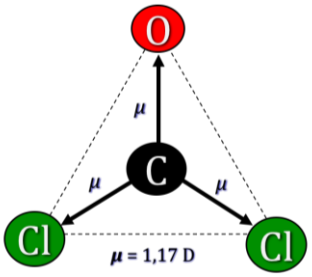
Cl–Cl < Al–Cl < K–Cl

13.33. Dadas las siguientes moléculas $COCl_2$, $CHCl_3$ y HCHO:
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría molecular.
c) Explique si tienen o no momento dipolar.

(Preselección Valencia 2009)

a) La estructura de Lewis de la molécula de fosgeno o diclorurooxidocarbono es:

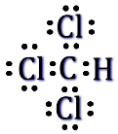


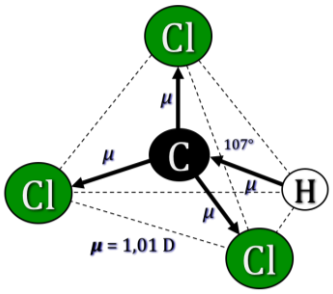


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $COCl_2$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular.

Al ser el oxígeno (χ = 3,44) y el cloro (χ = 3,16) más electronegativos que el carbono (χ = 2,55), la molécula presenta tres dipolos dirigidos, dos hacia el cloro, C → Cl, y uno hacia oxígeno, C → O. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,17 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de triclorometano o cloroformo es:

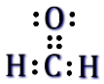


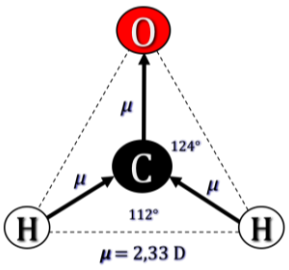


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $CHCl_3$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Al ser el cloro (χ = 3,16) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55), y este es más que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta cuatro dipolos dirigidos, tres hacia el cloro, C → Cl, y uno hacia carbono, H → C. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,01 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de formaldehído o metanal es:





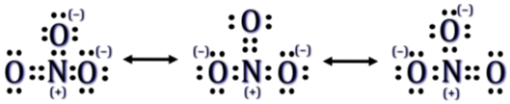
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el HCHO es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular.

Al ser el oxígeno (χ = 3,44) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55), y este más que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta tres dipolos dirigidos, dos hacia el carbono, H → C, y uno hacia oxígeno, C → O. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 2,33 D) y la molécula es polar.

13.34. En el anión nitrato, NO_3^- , todas las distancias de enlace N–O son idénticas y su valor es 121,8 pm.
a) Escriba las estructuras de Lewis del anión nitrato, indicando las posibles formas resonantes y las cargas formales sobre cada átomo.
b) Utilizando las estructuras de Lewis, argumente por qué las distancias N–O son todas iguales.
c) Describa la geometría del anión nitrato e indique el sentido de las desviaciones de los ángulos respecto de los valores ideales.

(Valencia 2009)

a) Como se trata de una especie que presenta resonancia tiene varias estructuras de Lewis que constituyen un "híbrido de resonancia":



La carga formal de un átomo es una especie se calcula mediante la siguiente expresión:

c = carga del core – # electrones solitarios – ½ # electrones compartidos

La carga del core de un átomo # electrones solitarios

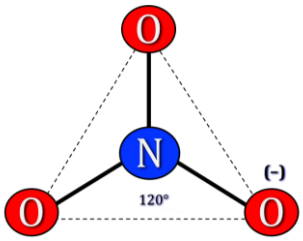
carga del core = Z – # electrones internos = # electrones de valencia

La carga de los átomos de la especie es:

c (O_{O-O})= 6 – 6 – ½ (2) = –1 c ($O_{O=O}$)= 6 – 4 – ½ (2) = 0 c (N)= 5 – 0 – ½ (8) = +1

b) Las diferentes estructuras resonantes indican que el doble enlace puede estar entre cualquiera de los átomos de O y el de N. El orden de enlace en una estructura indica el número de pares de electrones que constituyen un enlace. En este caso al existir resonancia, el orden de enlace N –O es 1⅓ ya que uno de los pares de electrones compartidos se encuentra repartido entre los tres enlaces. Esto quiere decir que, en realidad, los tres enlaces N–O tienen la misma longitud.

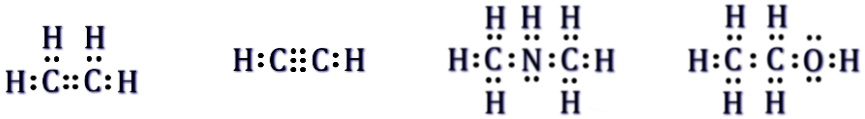
c) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_3^- es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular con un ángulo de enlace de 120° que no experimenta ninguna desviación respecto de los valores ideales.



13.35. Explique el tipo de hibridación utilizado por cada átomo de carbono, nitrógeno y oxígeno en los compuestos:
a) $CH_2=CH_2$ b) CH≡CH c) $CH_3–NH–CH_3$ d) $CH_3–CH_2OH$

(Valencia 2009)

Las estructuras de Lewis de las moléculas propuestas son:



a) De acuerdo con el modelo RPECV el C_2H_4 es una molécula en la que cada átomo de carbono tiene distribución de ligandos y pares de electrones solitarios que se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular. Un átomo que presenta esta disposición, tiene 3 orbitales híbridos sp^2.

b) De acuerdo con el modelo RPECV el C_2H_2 es una molécula en la que cada átomo de carbono tiene distribución de ligandos y pares de electrones solitarios que se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición es lineal. Un átomo que presenta esta disposición, tiene 2 orbitales híbridos sp.

c-d) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV $CH_3-NH-CH_3$ y CH_3-CH_2OH son sustancias en las que los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno tienen una distribución de ligandos y pares de electrones solitarios que se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición tetraédrica. Un átomo que presenta esta disposición, tiene 4 orbitales híbridos sp^3.

13.36. Ordene las siguientes moléculas:

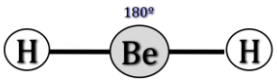
BeH_2, BH_3, CH_4 y NH_3

en función del grado creciente de sus ángulos de enlace:

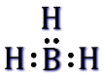
(Canarias 2010)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dihidruro de berilio es:

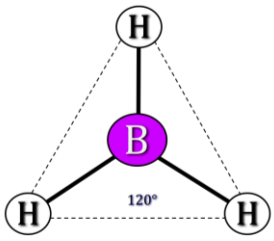
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BeH_2 es una molécula del tipo AX_2 a la que corresponde un número estérico 2 a la que corresponde una distribución lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central con ángulos de enlace de 180°.



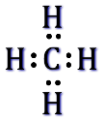
▪ La estructura de Lewis de la molécula de borano es:



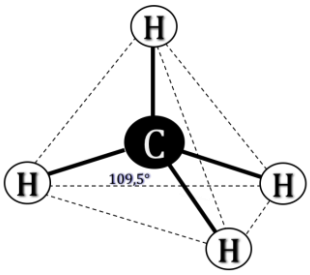
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es trigonal plana con ángulos de enlace de 120°.



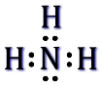
▪ La estructura de Lewis de la molécula de metano es:



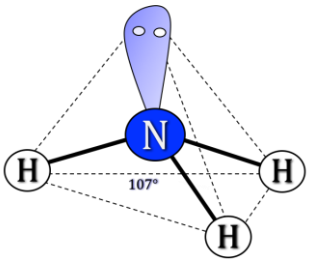
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el CH_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.



▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal con ángulos de enlace inferiores a 109,5° debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitario situado sobre el átomo de nitrógeno.



El orden creciente de ángulos de enlace es:

$$NH_3 < CH_4 < BH_3 < BeH_2$$

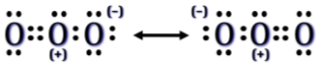
Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los ángulos de enlace son:

$$NH_3\ (107°) < CH_4\ (109{,}5°) < BH_3\ (120°) < BeH_2\ (180°)$$

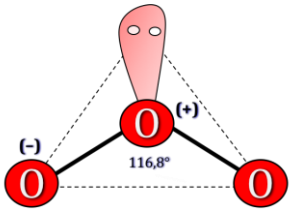
13.37. De acuerdo con la teoría de repulsión de los pares de electrones de valencia, ¿cuál sería la estructura geométrica posible de la molécula de ozono, O_3?

(Canarias 2010)

El ozono es una sustancia que presenta resonancia y la estructura de Lewis de la molécula es:



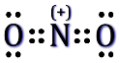
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el O_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.



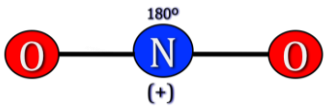
13.38. Dadas las siguientes especies químicas: NO_2^+, NH_2^-, NO_2^- y H_3O^+.
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría.

(Preselección Valencia 2010)

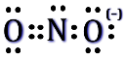
▪ La estructura de Lewis del ion dioxidonitrógeno(1+) es:



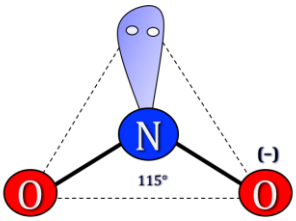
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NO_2^+ es una especie del tipo AX_2, con número estérico 2, a la que corresponde una distribución y geometría lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central.

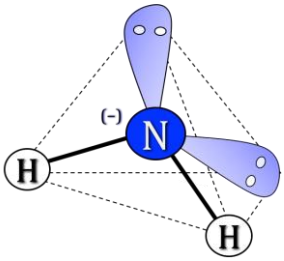


▪ Las estructuras de Lewis de los iones nitrito y azanuro son:

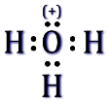


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, NO_2^- y NH_2^- son especies del tipo AX_2E, con número estérico 3, a las que corresponden una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central y como, en ambas especies, solo hay dos ligandos unidos al átomo de nitrógeno presentan una geometría molecular angular.

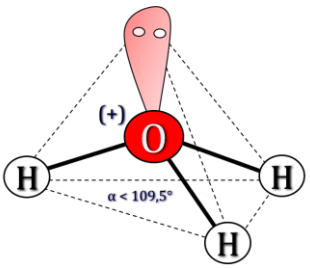




▪ La estructura de Lewis del ion oxidanio es:



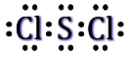
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H_3O^+ es una especie del tipo AX_4, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central y como solo hay tres ligandos unidos al átomo de oxígeno presenta una geometría molecular piramidal.



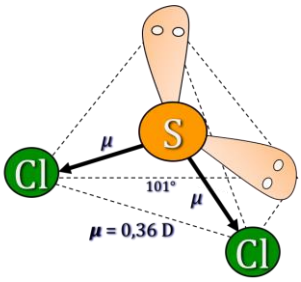
13.39. Justifique si las siguientes moléculas:
CH_2Cl_2, SCl_2, $AsCl_3$ y HCN
son polares o apolares.

(Preselección Valencia 2010)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dicloruro de azufre es:

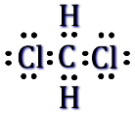


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SCl_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

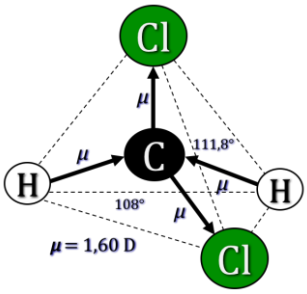


Al ser el cloro (χ = 3,16) más electronegativo que el azufre (χ = 2,58), la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el cloro, As → Cl. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 0,36 D) y la molécula es polar

▪ La estructura de Lewis de la molécula de diclorometano es:

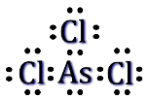


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH_2Cl_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

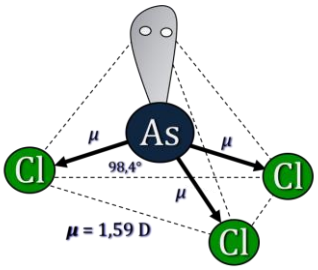


Al ser el cloro (χ = 3,16) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55), y este más que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta cuatro dipolos dirigidos, dos de ellos, hacia el cloro, C → Cl, y otros dos, hacia el carbono, H → C. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,60 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de arsénico es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $AsCl_3$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.

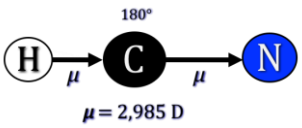


Como el cloro (χ = 3,16) es más electronegativo que el arsénico (χ = 2,18) la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el cloro As → Cl. Con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,59 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de cianuro de hidrógeno es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el HCN es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría es lineal.

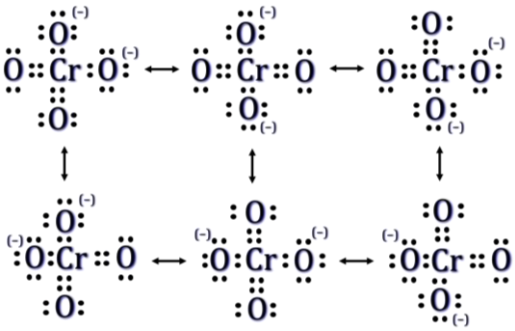
Al ser el nitrógeno ($\chi = 3{,}04$) más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$), y este más que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$), la molécula presenta dos dipolos dirigidos, uno hacia el nitrógeno, C → N, y otro hacia carbono, H → C. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 2,985 D) y la molécula es polar.



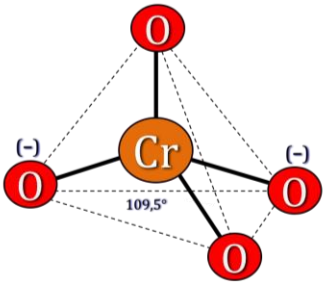
13.40. El cromo es un elemento que presenta gran variedad de colores en sus compuestos, de ahí su nombre. Por ejemplo, el ion cromato es de color amarillo y su fórmula es CrO_4^{2-}. Represente la fórmula de Lewis de este ion. Indique su geometría y represente las estructuras resonantes.

(Valencia 2010)

El ion cromato es una especie que presenta resonancia y las estructuras de Lewis de las formas resonantes, considerando capa de valencia expandida, son:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el CrO_4^{2-} es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.



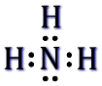
13.41. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes especies:

H_2O, CH_4, BCl_3, NH_3 y NH_4^+

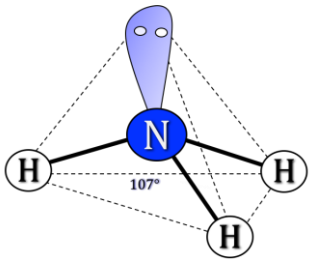
de mayor a menor ángulo de enlace.

(Valencia 2010)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

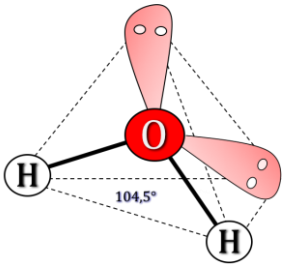


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es piramidal con ángulos de enlace inferiores a 109,5° debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitario situado sobre el átomo de nitrógeno.

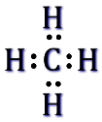


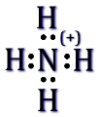
▪ La estructura de Lewis de la molécula de agua es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal con ángulos de enlace menores que 109,5° debido a la repulsión que ejercen los dos pares solitarios situados sobre el átomo de O.

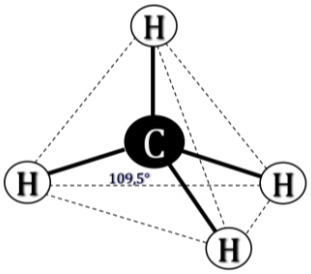


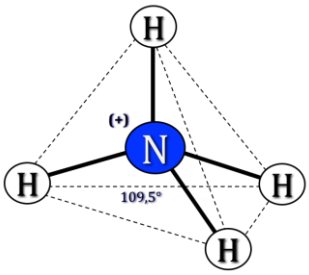
▪ Las estructuras de Lewis de la molécula de metano y del ion amonio son:



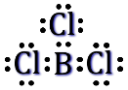


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV CH_4 y NH_4^+ son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica con ángulos de enlace de 109,5°.

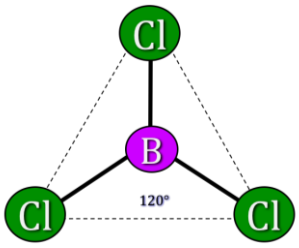




▪ La estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de boro es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el BCl_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es trigonal plana con ángulos de enlace de 120°.



El orden decreciente de ángulos de enlace es:

$$BCl_3 > CH_4 = NH_4^+ > NH_3 > H_2O$$

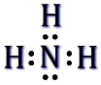
Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los ángulos de enlace son:

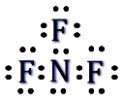
$$BCl_3\ (120°) > CH_4\ (109{,}5°) = NH_4^+\ (109{,}5°) > NH_3\ (107°) > H_2O\ (104{,}5°)$$

13.42. Las moléculas de amoniaco y trifluoruro de nitrógeno ¿son polares o apolares? Si son polares ¿cuál de ellas tendrá mayor momento dipolar?

(Canarias 2011)

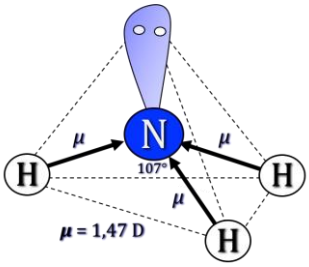
Las estructuras de Lewis de las moléculas de amoniaco y trifluoruro de nitrógeno son:

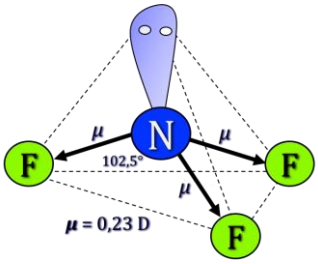




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 y NF_3 son moléculas del tipo AX_3E con número estérico 4, a las que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central. Como existe un par de electrones solitario sobre el átomo central, la geometría molecular de ambas es piramidal con unos ángulos de enlace menores que los de un tetraedro

(109,5°) debido a la repulsión provocada por el par de electrones solitarios que existe sobre el átomo de nitrógeno.





▪ En la molécula de NH_3, como el nitrógeno es más electronegativo ($\chi = 3{,}04$) que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$), la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el nitrógeno, H → N. Como los tres vectores momento dipolar son iguales y la geometría es piramidal, la resultante no es nula ($\boldsymbol{\mu} = 1{,}47$ D) y la molécula es polar.

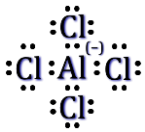
▪ En la molécula de NF_3, el nitrógeno es menos electronegativo ($\chi = 3{,}04$) que el flúor ($\chi = 3{,}98$), y aquí los tres dipolos están dirigidos hacia el flúor, N → F. Por la misma razón que antes, esta molécula es también polar ($\boldsymbol{\mu} = 0{,}23$ D).

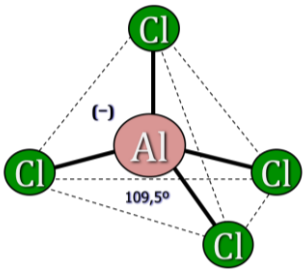
El motivo de que el mayor momento dipolar le corresponda a la molécula de NH_3 se debe a que presenta mayor diferencia de electronegatividad entre sus átomos.

13.43. De acuerdo con la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) escriba la estructura de Lewis e indique la geometría de las especies químicas PF_3 y $AlCl_4^-$.

(Canarias 2011)

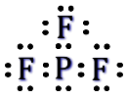
▪ La estructura de Lewis del ion tetracloruroaluminato(−1) es:

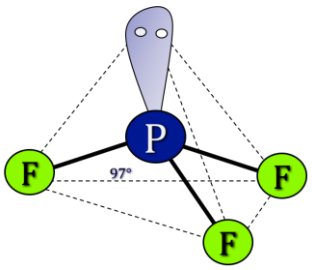




De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el $AlCl_4^-$ es una especie del tipo AX_4 con número estérico (m+n) = 4, a la que corresponde una distribución y geometría molecular tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central en la que los ángulos de enlace son de 109,5°.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de trifluoruro de fósforo es:



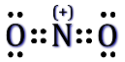


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el PF_3 es una molécula del tipo AX_3E con número estérico (m+n) = 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central. Como existe un par de electrones solitario sobre el fósforo, la geometría molecular es piramidal con unos ángulos de enlace menores que los de un tetraedro (109,5°) debido a la repulsión provocada por el par de electrones solitarios y la elevada electronegatividad del flúor. Según la bibliografía, los ángulos de enlace son de 97°.

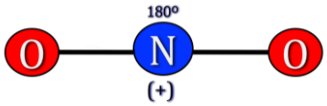
13.44. Dadas las siguientes especies químicas: NO_2^+, NO_3^-, NO_2^- y NO^+.
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría.
c) Ordénelas de mayor a menor longitud de enlace.

(Preselección Valencia 2011)

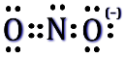
▪ La estructura de Lewis del ion dioxidonitrógeno(1+) es:



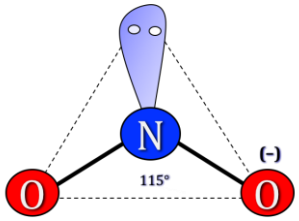
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NO_2^+ es una especie del tipo AX_2, con número estérico 2, a la que corresponde una distribución y geometría lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central.



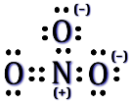
▪ La estructura de Lewis del ion nitrito es:



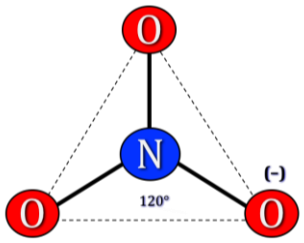
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_2^- es una especie del tipo AX_2E, con número estérico 3, a las que corresponden una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central y como solo hay dos ligandos unidos al átomo de nitrógeno presenta una geometría molecular angular en la que el ángulo de enlace menores de 109,5° debidos a la repulsión que ejerce el par de electrones solitarios.



▪ La estructura de Lewis del ion nitrato es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_3^- es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría molecular es triangular plana con ángulos de enlace de 120°.



▪ La estructura de Lewis del ion monoxidonitrógeno(1+) es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NO^+ es una especie del tipo AXE, con número estérico 2, a la que corresponde una distribución y geometría lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central.

Para clasificar los diferentes enlaces N−O por su longitud, es preciso definir el concepto de orden de enlace como el número de pares de electrones que constituyen ese enlace. En caso de especies que presenten resonancia el par de electrones se reparte entre los átomos de oxígeno enlazados al átomo de nitrógeno. El enlace será más corto cuántos más pares de electrones formen ese enlace y más largo en el caso contrario.

En la siguiente tabla se muestran los órdenes de enlace de las especies propuestas:

Especie	NO_2^+	NO_3^-	NO_2^-	NO^+
Orden de enlace	2	1⅓	1½	3

Las especies ordenadas por orden decreciente de la longitud del enlace N−O son:

$$NO_2^- > NO_3^- >< NO_2^+ > NO^+$$

13.45. El método Ostwald para obtener ácido nítrico consiste en la combustión catalítica del amoniaco. Consta de tres etapas:

- oxidación del amoniaco a NO (Pt, cat.): $4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$

- oxidación del NO a NO_2: $2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$

- disolución en agua del NO_2 formado: $3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$

a) Indique el estado de oxidación del nitrógeno en todos los compuestos donde aparece

b) Dibuje las estructuras de Lewis de todos los compuestos de nitrógeno utilizados

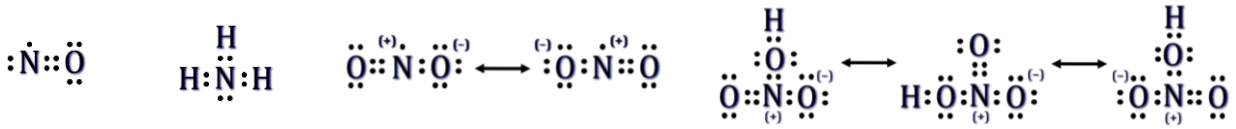
c) Discuta comparativamente el ángulo de enlace O–N–O en los aniones NO_2^- y NO_3^-.

(Valencia 2011)

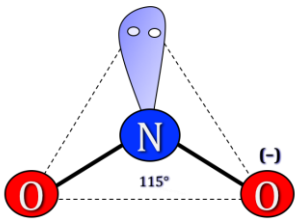
a) Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es –2 y del hidrógeno +1, el número de oxidación del nitrógeno en las mismas es:

- NH_3: $x + 3\ (+1) = 0 \rightarrow x = -3$
- NO: $x + (-2) = 0 \rightarrow x = +2$
- NO_2: $x + 2\ (-2) = 0 \rightarrow x = +4$
- HNO_3: $x + 3\ (-2) + 1 = -1 \rightarrow x = +5$

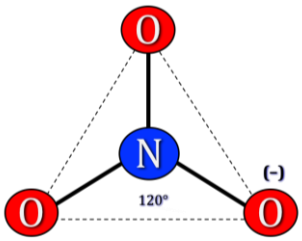
b) Las estructuras de Lewis de las moléculas implicados en este proceso son:



Las estructuras del NO_2 y HNO_3 corresponden a formas resonantes de las respectivas moléculas.



c) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_2^- es una especie el tipo AX_2E, con número estérico 3, a la que corresponde una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir un par de electrones solitarios sobre el nitrógeno, la especie presenta una geometría molecular angular con un ángulo de enlace menor de 120° debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitarios.



- De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_3^- es una especie del tipo AX_3, con número estérico 3, a la que corresponde una distribución y geometría triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central con ángulos de enlace de 120°.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el ángulo de enlace del NO_3^- es mayor que el del NO_2^-.

13.46. Explique el tipo de hibridación utilizado por los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno de los siguientes compuestos:

a) Etino, CH≡CH

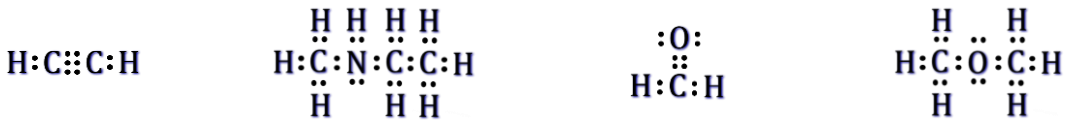
b) Etilmetilamina, C_3H_9N

c) Metanal, CH_2O

d) Dimetiléter, C_2H_6O

(Valencia 2011)

Las estructuras de Lewis de las moléculas propuestas son:



a) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH≡CH es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición lineal. Una sustancia cuyo átomo central presenta esta disposición tiene 2 orbitales híbridos *sp*.

b) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el C_3H_9N es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo central (carbono y nitrógeno) se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición tetraédrica. Una sustancia cuyo átomo central presenta esta disposición tiene 4 orbitales híbridos sp^3.

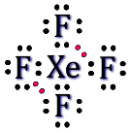
c) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el CH_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular plana. Una sustancia cuyo átomo central presenta esta disposición tiene 3 orbitales híbridos sp^2.

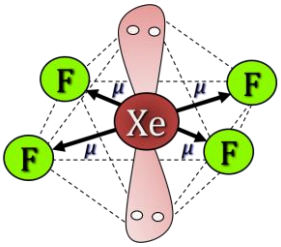
d) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el C_2H_6O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor de cada átomo central (carbono y oxígeno) se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica. Una sustancia cuyo átomo central presenta esta disposición tiene 4 orbitales híbridos sp^3.

13.47. Escriba la estructura de Lewis del XeF_4. De acuerdo con la teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) prediga cuál será la geometría de dicho compuesto. ¿Será polar o apolar?

(Canarias 2012)

La estructura de Lewis de la molécula de tetrafluoruro de xenón es:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el XeF_4 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 6 por lo que su disposición es octaédrica y su geometría es cuadrada plana ya que solo hay cuatro ligandos unidos al átomo central.

Como el flúor es más electronegativo (χ = 3,98) que el hidrógeno (χ = 2,6), la molécula presenta cuatro dipolos dirigidos hacia el flúor, Xe → F. Como los cuatro vectores momento dipolar son iguales y la geometría es cuadrada plana la resultante es nula y la molécula es no polar.

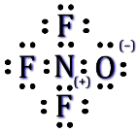
13.48. Dadas las siguientes especies químicas:

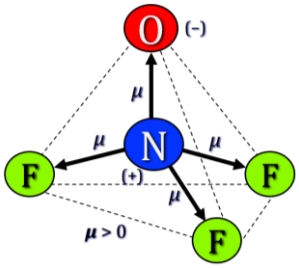
NOF_3, $CHCl_3$ y $SOCl_2$

explique si son o no polares.

(Preselección Valencia 2012)

▪ La estructura de Lewis de la molécula de trifluorurooxidonitrógeno es:



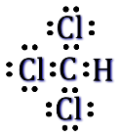


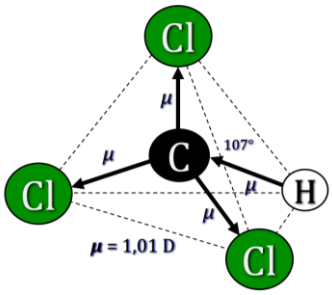
▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NOF_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Al ser el flúor (χ = 3,98) y el oxígeno (χ = 3,44) más electronegativos que el nitrógeno (χ = 3,04), la molécula presenta cuatro dipolos dirigidos, tres hacia el flúor, N → F, y uno

hacia oxígeno, N → O. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu} \neq 0$) y la molécula es polar

▪ La estructura de Lewis de la molécula de triclorometano o cloroformo es:

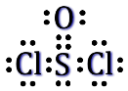


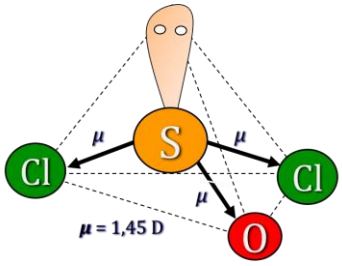


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $CHCl_3$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Al ser el cloro (χ = 3,16) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55), y este más que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta cuatro dipolos dirigidos, tres de ellos, hacia el cloro, C → Cl, y el otro, hacia carbono, H → C. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,01 D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de cloruro de tionilo o diclorurooxidoazufre es:





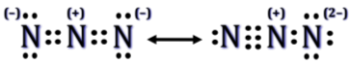
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $SOCl_2$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.

Al ser el oxígeno (χ = 3,44) y el cloro (χ = 3,16) más electronegativos que el azufre (χ = 2,58), la molécula presenta tres dipolos dirigidos, dos hacia el cloro, S → Cl, y uno hacia oxígeno, S → O. Con esta geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,45 D) y la molécula es polar.

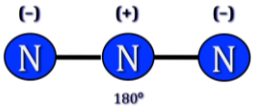
13.49. Dadas las siguientes especies químicas NOF_3, N_3^-, $SOCl_2$ y NCS^-:
a) Escriba su estructura de Lewis.
b) Describa su geometría.

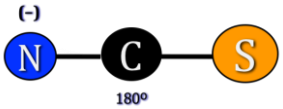
(Preselección Valencia 2012)

Las estructuras de Lewis de las especies propuestas son, respectivamente:



▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, N_3^- y NCS^- son especies cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que la disposición y geometría de ambas es lineal.





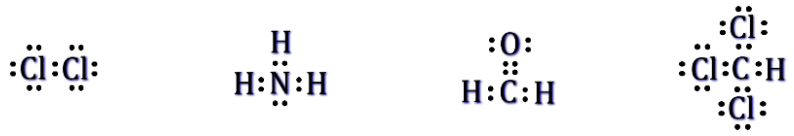
Las especies NOF_3 y $SOCl_2$ ya se han descrito en el ejercicio anterior.

14. ENLACE QUÍMICO y PROPIEDADES

14.1. Dadas las sustancias cloro (Cl_2), amoníaco (NH_3), formaldehído (H_2CO) y cloroformo ($HCCl_3$), conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:
a) Escriba las fórmulas de Lewis para cada una de ellas.
b) ¿Cuáles de estas moléculas son polares?
c) ¿Qué compuestos presentan enlace de hidrógeno?
d) ¿Cuál presentará mayor punto de ebullición? ¿Y cuál menor?

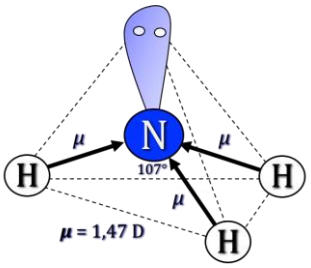
(Valencia 1998)

a) Las estructuras de Lewis de las cuatro moléculas propuestas son:



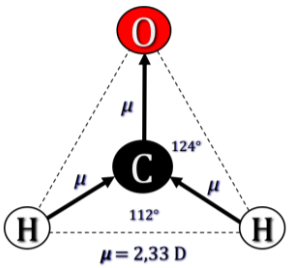
b) De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el Cl_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AXE_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es lineal al estar formada solo por dos átomos. Al tratarse de átomos idénticos no cabe la posibilidad de formación de dipolos permanentes por lo que la molécula es no polar.

▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres ligandos unidos al átomo central.



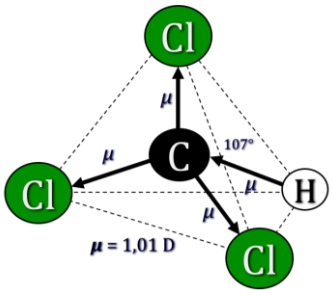
Al ser el nitrógeno (χ = 3,04) más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen tres dipolos dirigidos hacia el nitrógeno, H → N. Como los tres vectores son iguales y la geometría es piramidal la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,47 D) y la molécula es polar.

▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2CO es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular plana.

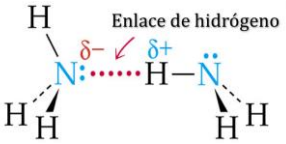


Al ser el oxígeno (χ = 3,44) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) y que el hidrógeno (χ = 2,20) existen tres dipolos, dos dirigidos hacia el carbono, H → C, y otro hacia el oxígeno, C → O. Como los tres vectores no son iguales y la geometría es triangular la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 2,33 D) y la molécula es polar.

▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $HCCl_3$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.



Al ser el cloro (χ = 3,14) más electronegativo que el carbono (χ = 2,55) y que el hidrógeno (χ = 2,20) existen cuatro dipolos, tres dirigidos hacia el cloro, C → Cl, y otro hacia el carbono, H → C. Como los cuatro vectores no son iguales y la geometría es tetraédrica la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,01 D) y la molécula es polar.



c) El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. De las cuatro sustancias propuestas, la única que cumple las condiciones para formar enlace de hidrógeno es NH_3 ya que tiene átomos de hidrógeno unidos a un átomo muy electronegativo, nitrógeno en este caso, que se van a ver atraídos por el par de electrones solitario de uno de estos átomos de una molécula vecina.

d) Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que presente fuerzas intermoleculares más intensas, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que presente las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ Cl_2 es una sustancia que presenta enlace covalente no polar. Las únicas fuerzas intermoleculares posibles en ella son fuerzas de dispersión de London, que serán muy débiles debido a que es una sustancia con pequeño volumen atómico y bajo peso molecular, por tanto será muy poco polarizable. Por esto, debe ser de las sustancias propuestas la que posee menor punto de ebullición.

▪ NH_3 es una sustancia que presenta enlace covalente polar. Además tiene enlace de hidrógeno. Por lo tanto, esta sustancia será la que presente el siguiente mayor punto de ebullición.

▪ $HCCl_3$ y H_2CO son sustancias que presentan enlace covalente polar. Pueden presentar fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión de London, que serán más intensas en $HCCl_3$ debido a que se trata sustancia muy voluminosa y con elevado peso molecular. Por lo tanto, debe ser la que posee mayor punto de ebullición.

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de la temperatura de ebullición (K) son:

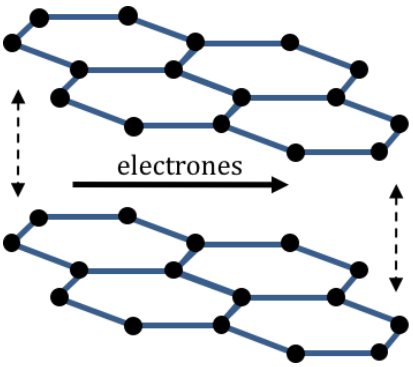
Cl_2 (238,6) < NH_3 (240) < H_2CO (254) < $HCCl_3$ (334)

14.2. Una muestra desconocida tiene las siguientes propiedades:

- es un sólido que sublima a 3.500 °C en el vacío
- no es soluble de forma apreciable en agua
- tampoco es soluble de forma apreciable en disolventes orgánicos
- conduce la corriente eléctrica, pero solo cuando se coloca de determinada manera entre los bor nes de una pila, mientras que no la conduce de forma apreciable cuando se coloca perpendicularmente a la orientación anterior
- se rompe en láminas con cierta facilidad.

¿Qué clase de sustancia es? ¿Qué sustancia concreta podría ser? Explique brevemente la relación entre la estructura de la sustancia y las propiedades derivadas.

(Valencia 1998)



Se trata de sólido molecular o reticular. En concreto es el grafito, que sublima a 3.500 °C y que presenta una estructura reticular en la que cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres átomos formando planos de hexágonos.

▪ Los enlaces entre átomos de carbono son muy fuertes por lo que se forma una red cristalina a temperatura ambiente que solo se rompe (sublima) a 3.915 K (según la bibliografía). Cualquier tipo de disolvente es incapaz de romper dicha red.

▪ Los enlaces entre los planos son más largos y débiles que los existentes entre los átomos de carbono del plano lo que motiva que el grafito se rompa en láminas con cierta facilidad.

▪ Los átomos de carbono del plano presentan hibridación sp^2 por lo que tiene electrones deslocalizados que pueden moverse libremente en la dirección del plano, es decir conduce la corriente eléctrica, pero no lo hace en la dirección perpendicular entre planos.

14.3. Utilizando el ciclo de Born-Haber, unos alumnos resuelven el siguiente problema:
A partir de los datos de la tabla, a 25 °C, determinan la energía reticular, *U*, de un compuesto AX(s), donde A representa un alcalino y X un halógeno:

Energía	Valor absoluto (kcal mol^{-1})
Entalpía de formación de AX(s)	150,0
Energía de ionización de A(g)	95,9
Afinidad electrónica de X(g)	90,7
Energía de disociación de X_2(g)	57,6
Energía de sublimación de A(s)	20,6

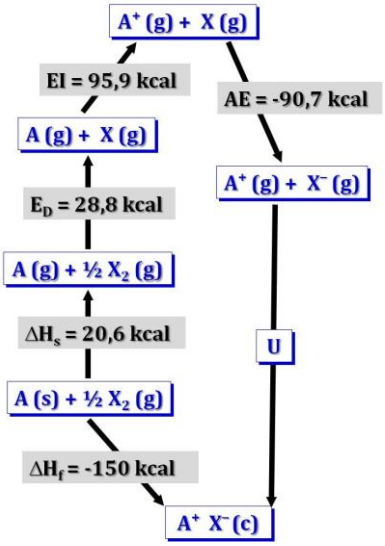
Cinco alumnos dan cinco respuestas, solo una es correcta. Justifique cuál:
a) $U = 150{,}0 - 20{,}6 + 95{,}9 - 57{,}6 - 90{,}7 = 77{,}0$ kcal mol^{-1}
b) $U = -150{,}0 - (20{,}6 + 95{,}9 + 57{,}6 - 90{,}7) = -233$ kcal mol^{-1}
c) $U = -150{,}0 - (20{,}6 + 95{,}9 + 28{,}8 - 90{,}7) = -205$ kcal mol^{-1}
d) $U = -150{,}0 - (20{,}6 + 95{,}9 + 28{,}8 + 90{,}7) = -385$ kcal mol^{-1}
e) $U = -150{,}0 - (-20{,}6 + 95{,}9 + 28{,}8 - 90{,}7) = -163$ kcal mol^{-1}

(Valencia 1999)

Respecto al signo de las energías implicadas en el proceso cabe decir que:

$$\left.\begin{array}{r}\text{energía de ionización de A } (E_\mathrm{i})\\ \text{energía de disociación de } X_2\ (E_\mathrm{D})\\ \text{energía de sublimación de A } (\Delta_\mathrm{s}H)\end{array}\right\} \rightarrow E > 0 \text{ (endotérmicos)}$$

$$\left.\begin{array}{r}\text{afinidad electrónica de X } (E_\mathrm{ea})\\ \text{entalpía de formación de AX } (\Delta_\mathrm{f}H)\end{array}\right\} \rightarrow E < 0 \text{ (exotérmicos)}$$



Respecto a la energía de disociación de X_2 (E_D), según la estequiometría del proceso, el valor a utilizar es la mitad del valor dado.

El ciclo de Born-Haber permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico como AX. De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$\Delta_\mathrm{f}H = \Delta_\mathrm{s}H + E_\mathrm{D} + E_\mathrm{i} + E_\mathrm{ea} + U$$

Despejando U y sustituyendo:

$$U = -150{,}0 - (20{,}6 + 95{,}9 + 28{,}8 - 90{,}7) = -205 \text{ kcal mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

14.4. Conteste verdadero o falso a las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:
a) La glucosa se disuelve en benceno, la disolución conduce la corriente eléctrica.
b) El naftaleno se disuelve en benceno, la disolución conduce la corriente eléctrica.
c) La glucosa se disuelve en agua destilada, la disolución no conduce la corriente eléctrica.
d) El KNO_3 se disuelve en benceno, la disolución conduce la corriente eléctrica.
e) El naftaleno se disuelve en agua destilada, la disolución conduce la corriente eléctrica.

(Valencia 1999)

a) Falso. La glucosa no se disuelve en benceno. Como el benceno es no polar, no existe posibilidad de formación de enlaces intermoleculares entre ambas sustancias.

b) Falso. Sí que es cierto que el naftaleno se disuelve en benceno ya que se trata de un proceso en el que prácticamente no se intercambia calor ($\Delta H \approx 0$), pero sí que aumenta el desorden ($\Delta S > 0$), por tanto, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ por lo que es proceso es espontáneo. Puede decirse que se cumple el aforismo, lo semejante disuelve a lo semejante.

La disolución formada no conduce la corriente eléctrica ya que los electrones no tienen libertad de movimiento en la misma.

c) **Verdadero**. Sí que es cierto que la glucosa se disuelve en agua destilada ya que se trata de un proceso en el que se forman enlaces intermoleculares de hidrógeno entre las moléculas de glucosa y las de agua.

La disolución formada no conduce la corriente eléctrica ya que los electrones no tienen libertad de movimiento en la misma.

d) Falso. El KNO_3 no se disuelve en benceno. Como el benceno es no polar, no existe posibilidad de formación de enlaces intermoleculares entre ambas sustancias.

e) Falso. Sí que es cierto que el naftaleno se disuelve en benceno ya que se trata de un proceso en el que se forman enlaces intermoleculares por fuerzas de dispersión de London entre ambas sustancias.

La disolución formada no conduce la corriente eléctrica ya que los electrones no tienen libertad de movimiento en la misma.

14.5. Dados los átomos:

$$X = 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2 \quad \text{e} \quad Y = 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$$

justifique qué tipo de compuesto formarán al unirse e indique alguna de las propiedades del mismo.

(Extremadura 1998)

Si el átomo X cede los dos electrones del orbital $3s$ adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble, [He] $2s^2\ 2p^6$ y se transforma en el ion X^{2+}.

Si el átomo Y capta un electrón completa el subnivel $3p$ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble, [Ne] $3s^2\ 3p^6$ y se transforma en el ion Y^-.

De acuerdo con la condición de electroneutralidad entre ambos iones forman un compuesto iónico de fórmula X_2Y.

Los compuestos iónicos tienen las siguientes propiedades:

- elevada solubilidad en agua
- altos puntos de fusión y ebullición
- buenos conductores de la corriente eléctrica fundidos o en disolución acuosa
- duros y frágiles.

14.6. De los siguientes sólidos ¿cuáles serán conductores de la electricidad?

a) NaCl
b) SiO_2
c) Fe
d) C (grafito)

(Valencia 2001)

a) El NaCl(s) forma una red iónica que no conduce la corriente eléctrica porque todos sus electrones de valencia están localizados en enlaces iónicos. Una vez rota la red al aumentar la temperatura o al disolver la sustancia en agua, los iones quedan libres y permiten el paso de los electrones a través de ellos, luego NaCl(l) y NaCl(aq) sí son especies conductoras de la corriente eléctrica.

b) El SiO_2(s) forma una red covalente que no conduce la corriente eléctrica porque todos sus electrones de valencia están localizados en enlaces covalentes.

c) El Fe(s) forma una red metálica formada por cationes rodeados de una nube de electrones que permiten el paso de los electrones a través de ella. Por tanto, conduce la corriente eléctrica tanto en estado sólido como fundido.

d) El C(grafito) forma una red covalente con una estructura en la que cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres de forma que uno de los enlaces es doble. Esto hace que existan electrones de valencia deslocalizados por lo que esta estructura sí conduce la corriente eléctrica.

14.7. Calcule la afinidad electrónica del cloro a partir de los siguientes datos:
energía de sublimación del calcio: 46,0 kcal mol^{-1}
primera energía de ionización del calcio = 6,10 eV
segunda energía de ionización del calcio = 11,90 eV
energía de disociación del enlace Cl–Cl = 58,0 kcal mol^{-1}
energía reticular del $CaCl_2$ = –513 kcal mol^{-1}
entalpía de formación del $CaCl_2$ = –179 kcal mol^{-1}
(Datos. 1 eV = 1,6·10^{-19} J; 1 J = 0,24 cal).

(Valencia 2002)

El ciclo de Born-Haber permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico.

Una aplicación del ciclo es, conocida la energía reticular, calcular la afinidad electrónica del no metal que forma el compuesto.

Escribiendo todas las energías en las mismas unidades, kJ mol^{-1}:

$$E_{\text{sub (Ca)}} = \frac{46{,}0 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0{,}24 \text{ kcal}} = 192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

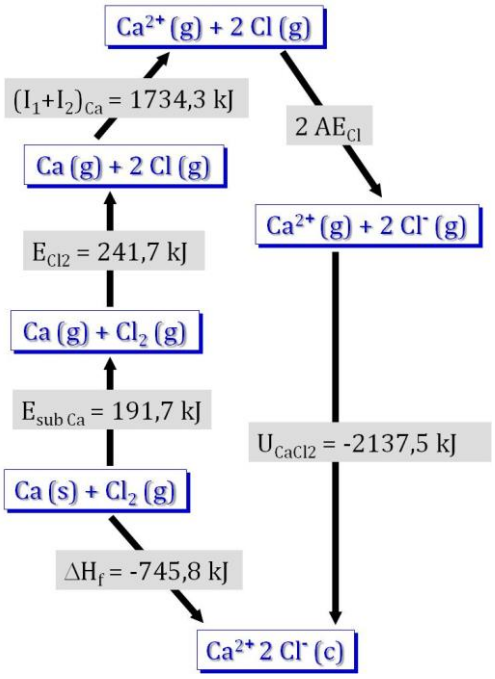
$$E_{\text{i}_1\text{ (Ca)}} = \frac{6{,}10 \text{ eV}}{\text{átomo}} \cdot \frac{1{,}6\cdot10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{6{,}022\cdot10^{23} \text{ átomo}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 588 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{i}_2\text{ (Ca)}} = \frac{11{,}90 \text{ eV}}{\text{átomo}} \cdot \frac{1{,}6\cdot10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{6{,}022\cdot10^{23} \text{ átomo}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 1.147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{(\text{Cl–Cl})} = \frac{58{,}0 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0{,}24 \text{ kcal}} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{-513{,}0 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0{,}24 \text{ kcal}} = -2.138 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^o_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{-179 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0{,}24 \text{ kcal}} = -746 \text{ kJ mol}^{-1}$$



De acuerdo con la ley de Hess (1840), se puede escribir:

$$\Delta_f H^o_{(\text{CaCl}_2)} = E_{\text{sub (Ca)}} + E_{(\text{Cl–Cl})} + (E_{\text{i}_1} + E_{\text{i}_1})_{(\text{Ca})} + U_{\text{CaCl}_2} + 2\, E_{\text{ea(Cl)}}$$

Sustituyendo los valores de las energías dadas:

$$\left(1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \frac{-746 \text{ kJ}}{\text{mol CaCl}_2}\right) = \left(1 \text{ mol Ca} \cdot \frac{192 \text{ kJ}}{\text{mol Ca}}\right) + \left(1 \text{ mol Cl} \cdot \frac{242 \text{ kJ}}{\text{mol Cl}}\right) + \left(1 \text{ mol Ca} \cdot \frac{1.735 \text{ kJ}}{\text{mol Ca}}\right) + \left(1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \frac{-2.138 \text{ kJ}}{\text{mol CaCl}_2}\right) + 2\, E_{\text{ea(Cl)}}$$

Se obtiene, $E_{\text{ea(Cl)}} = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$.

14.8. Justifique, dentro de cada pareja, la sustancia que presenta mayor punto de ebullición:
a) H_2O y H_2S **b) CO_2 y SiO_2**
c) Etano y propano **d) Etano y etanol**
e) Cloro y bromo **f) Etanol y metanol**
g) Cloruro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno.

(Valencia 2002) (Valencia 2007)

Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que presente fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que presente las fuerzas intermoleculares más débiles.

a) H_2O es una sustancia que presenta enlace covalente, pero se trata de una sustancia polar que forma un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

▪ H_2S es una sustancia que también presenta enlace covalente y dipolo permanente, pero a diferencia del H_2O se trata de una sustancia que no puede formar un enlace de hidrógeno ya que en este caso los átomos de hidrógeno no se encuentran unidos a un átomo muy electronegativo (en este caso S).

Por tanto, el punto de ebullición del H_2O (373 K) es mayor que el del H_2S (213 K).

b) CO_2 es una sustancia que tiene un punto de ebullición muy bajo, ya que presenta enlace covalente y, además, al ser una sustancia no polar el único enlace intermolecular que puede dar es del tipo fuerzas de dispersión de London que es muy débil.

▪ SiO_2 es un compuesto que también presenta enlace covalente pero a diferencia del anterior forma una red covalente. Estas sustancias son sólidas a temperatura ambiente, por lo que tienen un elevado punto de ebullición.

Por tanto, el punto de ebullición del SiO_2 (2.503 K) es mucho mayor que el del CO_2 (217 K).

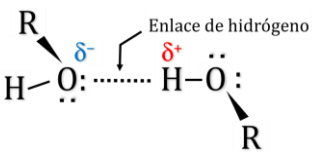
c) Etano – propano

Ambos compuestos presentan enlace covalente y no tienen momento dipolar permanente por lo que las únicas fuerzas intermoleculares que tienen son del tipo de **dispersión de London**. Estas fuerzas aumentan con el peso molecular y el tamaño de la sustancia.

Por lo tanto, el punto de ebullición del propano (231 K), más voluminoso y pesado, es mayor que el del etano (184 K).

d) C_2H_6 (etano) presenta enlace covalente y no tiene momento dipolar permanente por lo que las únicas fuerzas intermoleculares que tiene son del tipo de fuerzas de dispersión de London que son las más débiles de todas.

▪ C_2H_5OH (etanol) es un compuesto que presenta enlace covalente, pero se trata de una sustancia polar forma un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



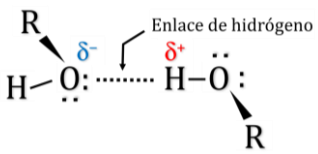
Por tanto, el punto de ebullición C_2H_5OH (351 K) es mayor que el del C_2H_6 (184 K).

e) Cloro – bromo

Ambos compuestos presentan enlace covalente y no tienen momento dipolar permanente por lo que las únicas fuerzas intermoleculares existentes son del tipo de dispersión de London. Estas fuerzas aumentan con el peso molecular y el tamaño de la sustancia.

Por tanto, el punto de ebullición del bromo (339,1 K), líquido a temperatura ambiente, y más voluminoso y pesado, es mayor que el del cloro (238,6 K), gas a temperatura ambiente y más ligero.

f) Etanol – metanol



Ambos alcoholes, C_2H_5OH y CH_3OH, (etanol y metanol, respectivamente) son compuestos que presentan enlace covalente, pero se trata de sustancias con momento dipolar permanente que forman un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

Además del enlace de hidrógeno, existen en ambas sustancias fuerzas de dispersión de London que son mayores en el etanol que tiene mayor peso molecular. Por tanto, el punto de ebullición del C_2H_5OH (351 K) es mayor que el del CH_3OH (338 K).

g) Cloruro de hidrógeno – yoduro de hidrógeno

HCl y HI son compuestos que tienen enlace covalente, pero como se trata de sustancias con momento dipolar permanente presentan fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo. Además, en ambas sustancias se dan fuerzas intermoleculares de dispersión de London. Fuerzas que aumentan con el peso molecular y el tamaño de la sustancia y tienen preponderancia sobre las fuerzas dipolo-dipolo cuando se trata de compuestos con masas molares muy diferentes.

Por tanto, el punto de ebullición del HI (239 K), más voluminoso y pesado, es mayor que el del HCl (188 K).

14.9. Indique si las siguientes sustancias:

$H_2O(l)$, NaCl(s), NaCl(l), NaCl(aq), $SiO_2(s)$, Fe(s), CO_2(s, nieve carbónica)

si son o no conductores de la corriente eléctrica.

(Valencia 2003)

Serán conductoras de la corriente eléctrica aquellas sustancias que en estado sólido, líquido o en disolución acuosa permitan el libre movimiento de los electrones por su estructura.

▪ $H_2O(l)$ tiene enlace covalente y enlace intermolecular de hidrógeno que no permite el movimiento de los electrones por su estructura por lo que no conduce la corriente eléctrica.

▪ NaCl(s) forma una red iónica que no conduce la corriente eléctrica porque todos sus electrones de valencia están localizados en enlaces iónicos. Una vez rota la red al aumentar la temperatura o al disolver la sustancia en agua, los iones quedan libres y permiten el paso de los electrones a través de ellos, luego NaCl(l) y NaCl(aq) sí conducen la corriente eléctrica.

▪ $SiO_2(s)$ forma una red covalente que no conduce la corriente eléctrica porque todos sus electrones de valencia están localizados en enlaces covalentes.

▪ Fe(s) forma una red metálica formada por cationes rodeados de una nube de electrones que permiten el paso de los electrones a través de ella. Por tanto, sí es una sustancia que conduce la corriente eléctrica tanto en estado sólido como fundido.

▪ $CO_2(s)$ tiene enlace covalente y enlace intermolecular por fuerzas de dispersión de London que no permite el movimiento de los electrones por su estructura por lo que no conduce la corriente eléctrica.

14.10. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes sustancias:
CO_2, CH_3OH, RbF, CH_3Br
por valores crecientes de su punto de ebullición.

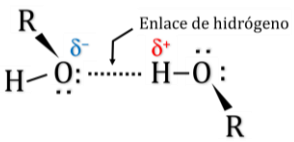
(Valencia 2003)

Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que tenga fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que tenga las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ CO_2 es el compuesto que presenta menor punto de ebullición de todas, ya que tiene enlace covalente y, además, al ser una sustancia no polar, el único enlace intermolecular que puede presentar es del tipo fuerzas de dispersión de London que es muy débil.

▪ CH_3Br es un compuesto que tiene enlace covalente, pero al ser una sustancia polar puede formar un enlace intermolecular del tipo dipolo-dipolo y además forma enlaces intermoleculares del tipo fuerzas de dispersión de London. La combinación de ambos enlaces intermoleculares hace que esta sustancia presente un punto de ebullición mayor que la anterior.

▪ CH_3OH es un compuesto que tiene enlace covalente, pero se trata de una sustancia polar que puede formar un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. Por este motivo, esta sustancia presenta un punto de ebullición mayor que las anteriores.



▪ RbF es el compuesto que presenta mayor punto de ebullición de todos, ya que tiene enlace iónico por lo que forma redes cristalinas iónicas, sólidas a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de ebullición de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$$CO_2 < CH_3Br < CH_3OH < RbF$$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de ebullición (K) son:

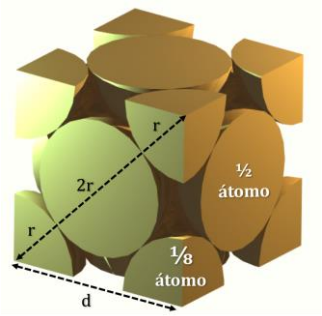
$$CO_2\ (216{,}6) < CH_3Br\ (276{,}7) < CH_3OH\ (338) < RbF\ (1.681)$$

14.11. Determine la densidad del oro metálico, sabiendo que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras y que su radio atómico es 0,144 nm.

(Valencia 2004) (Valencia 2007) (Valencia 2015)

Según se observa en la figura, una red cúbica centrada en las caras contiene 4 átomos:

$$\frac{1}{8}\cdot 8\ \text{átomos (vértice)} + \frac{1}{2}\cdot 6\ \text{átomos (cara)} = 4\ \text{átomos}$$



También se puede observar, que la diagonal de una cara del cubo, D, está integrada por cuatro radios atómicos.

A partir de este valor se puede obtener la arista del cubo, d, y con ella, el volumen del mismo:

$$d^2 + d^2 = (4r)^2 \quad \longrightarrow \quad d = 2\sqrt{2}\,r$$

$$d = 2\sqrt{2}\cdot(0{,}144\ \text{nm})\cdot\frac{1\ \text{cm}}{10^7\ \text{nm}} = 4{,}07\cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

$$V = d^3 = (4{,}07\cdot 10^{-8}\ \text{cm})^3 = 6{,}76\cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

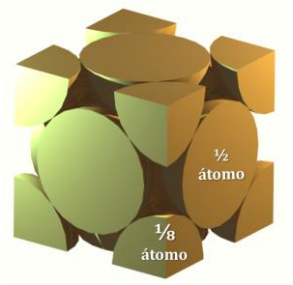
Relacionando masa, átomos y volumen se obtiene la densidad del metal:

$$\frac{197\ \text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{átomos}} \cdot \frac{4\ \text{átomos}}{\text{cubo}} \cdot \frac{1\ \text{cubo}}{6{,}76 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 19{,}4\ \text{g cm}^{-3}$$

(En Valencia 2015 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

14.12. El rodio cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (o cúbica centrada de empaquetamiento compacto).
a) Describa esta estructura e indica el número de coordinación de cada átomo de rodio.
b) Indique, explicando la respuesta, el número de átomos de rodio de la celda unidad.

(Valencia 2005) (Valencia 2008)



a) Como se observa en la figura, una estructura cúbica centrada en las caras tiene un átomo en el centro de cada cara y un átomo en cada vértice del cubo. El número de coordinación o número de átomos que rodean a otro es 12.

b) La aportación que realizan a la celda unidad los átomos de los vértices y del centro de cada cara es:

$$\frac{1}{8} \cdot 8\ \text{átomos (vértice)} + \frac{1}{2} \cdot 6\ \text{átomos (cara)} = 4\ \text{átomos}$$

(En 2008 se cambia el átomo de rodio por el de níquel).

14.13. Indique, justificando la respuesta, para las siguientes sustancias:
Cu(s), CH_3OH(s), CH_3OH(l), NaF(s), NaF(l), NaF(aq), C(diamante)
si son conductores o no de la corriente eléctrica.

(Valencia 2005) (Preselección Valencia 2006) (Preselección Valencia 2012)

Serán conductoras de la corriente eléctrica aquellas sustancias que en estado sólido, líquido o en disolución acuosa permitan el libre movimiento de los electrones por su estructura.

▪ El Cu(s) forma una red metálica formada por cationes rodeados de una nube de electrones que permiten el paso de los electrones a través de ella. Por tanto, sí que conduce la corriente eléctrica tanto en estado sólido como fundido.

▪ El CH_3OH(s) y CH_3OH(l) tienen enlace covalente y enlace intermolecular de hidrógeno que no permite el movimiento de los electrones por su estructura ni en estado sólido ni líquido por lo que no conduce la corriente eléctrica.

▪ El NaF(s) forma una red iónica que **no conduce la corriente eléctrica** porque todos sus electrones de valencia están localizados en enlaces iónicos. Una vez rota la red al aumentar la temperatura o al disolver la sustancia en agua, los iones quedan libres y permiten el paso de los electrones a través de ellos, luego NaF(l) y NaF(aq) sí son especies conductoras de la corriente eléctrica.

▪ El C(diamante) forma una red covalente con una estructura en la que cada átomo de carbono se encuentra unido a otros cuatro formando tetraedros de forma que todos sus electrones de valencia están localizados en enlaces covalentes por lo que no conduce la corriente eléctrica.

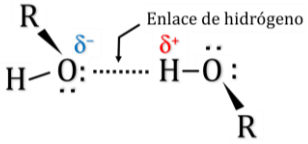
(En 2006 se reemplaza NaF por KF y Cu por Ni, y en 2012 NaF por KBr).

14.14. Se disuelve yodo (s) utilizando metanol como disolvente. Explique:
a) Tipos de fuerzas que hay que romper en el yodo para que se disuelva.
b) Tipos de interacciones que hay que romper entre las moléculas de metanol para que interaccione con el yodo disuelto.
c) Tipos de interacciones existentes entre el yodo disuelto y las moléculas de disolvente.

(Valencia 2005) (Valencia 2009)

a) I_2(s) es una sustancia que tiene enlace covalente y enlace intermolecular por fuerzas de dispersión de London por lo que se disolverá en un disolvente no polar rompiendo este tipo de fuerzas.

b) CH_3OH es una sustancia que tiene enlace covalente, pero que además presenta un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



Para que las moléculas de metanol interaccionen con las de yodo disuelto es preciso romper los enlaces de hidrógeno que existen entre las moléculas de metanol.

c) Las moléculas de CH_3OH presentan dipolos permanentes por lo que frente a las moléculas no polares de I_2, inducirán en estas un dipolo de forma que existirán interacciones dipolo permanente-dipolo inducido.

(En Valencia 2014 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

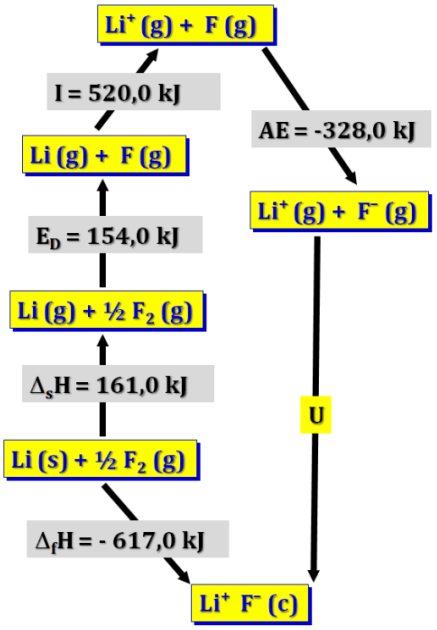
14.15. a) Dibuje un esquema del ciclo de Born-Haber para el LiF(s) y calcule su energía reticular a partir de los siguientes datos:

calor de formación del LiF(s) (kJ mol^{-1}) = –617,0
energía de disociación del F_2(g) (kJ mol^{-1}) = 154,0
afinidad electrónica del F(g) (kJ mol^{-1}) = –328,0
energía de ionización del Li(g) (kJ mol^{-1}) = 520,0
calor de sublimación del Li(s) (kJ mol^{-1}) = 161,0

b) Justifique las operaciones realizadas e interprete la magnitud y el signo del valor obtenido.
c) ¿Cuál es el orden creciente de la energía reticular de los haluros de litio? Justifique la respuesta.
d) ¿Cuál es el orden decreciente de la energía reticular de los fluoruros alcalinos? Justifique la respuesta.

(Almería 2005) (Castilla y León 2017)

a) De acuerdo la ley de Hess se puede dibujar el ciclo de Born-Haber para una sustancia iónica. A partir del mismo se puede calcular la energía reticular del compuesto. Para el caso del LiF se puede escribir:



$$\Delta_f H°(\text{LiF}) = \Delta_s H°(\text{Li}) + ½\, E_{dis}(F_2) + E_i(\text{Li}) + E_{ea}(\text{F}) + U(\text{LiF})$$

siendo:

$\Delta_f H°(\text{LiF})$ = entalpía de formación del LiF(s)

$\Delta_s H°(\text{Li})$ = entalpía de sublimación del Li(s)

$E_{dis}(F_2)$ = energía de disociación del F_2(g)

$E_i(\text{Li})$ = energía de ionización del Li(g)

$E_{ea}(\text{F})$ = afinidad electrónica del F(g)

$U(\text{LiF})$ = energía reticular de LiF(s)

Despejando y sustituyendo en la expresión de arriba:

$$U(\text{LiF}) = \left(1\text{ mol LiF}\cdot\frac{-617{,}0\text{ kJ}}{\text{mol LiF}}\right) - \left(1\text{ mol Li}\cdot\frac{161{,}0\text{ kJ}}{\text{mol Li}}\right) -$$

$$-\left(½\text{ mol }F_2\cdot\frac{154{,}0\text{ kJ}}{\text{mol }F_2}\right) - \left(1\text{ mol Li}\cdot\frac{520{,}0\text{ kJ}}{\text{mol Li}}\right) - \left(1\text{ mol F}\cdot\frac{-328{,}0\text{ kJ}}{\text{mol F}}\right) = -1.047\text{ kJ mol}^{-1}$$

b) El valor tan elevado y negativo (se desprende energía) obtenido para la energía reticular indica que la sustancia formada es más estable que los elementos con los que se obtiene.

La energía reticular de un sólido iónico, de acuerdo con la expresión de Born-Mayer es:

$$U = -1{,}39\cdot 10^{-4}\frac{Q^+\,Q^-}{d}A\left(1-\frac{d^*}{d}\right) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} U = \text{energía reticular (kJ mol}^{-1}) \\ Q^+ \text{ y } Q^- = \text{cargas del catión y del anión} \\ d = \text{distancia interiónica (catión + anión)} \\ A = \text{constante de Madelung} \\ d^* = \text{parámetro} = 34{,}5 \text{ pm} \end{cases}$$

Como se puede observar, este valor es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia interiónica, es decir, al tamaño de los mismos.

c) En el caso de los haluros de litio, la carga es la misma en todos y solo se diferencian en el tamaño del ion halógeno, que es mayor en yodo (5º periodo) que en el flúor (2º periodo). Por tanto, el orden de energías reticulares es inversamente proporcional al tamaño del halógeno:

LiI < LiBr < LiCl < LiF

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de U (kJ mol^{-1}) son:

LiI (–764) < LiBr (–820) > LiCl (–864) > LiF (–1.049)

d) En el caso de los fluoruros de alcalinos, la carga es la misma en todos y solo se diferencian en el tamaño del ion alcalino, que es mayor en cesio (6º periodo) que en el litio (2º periodo). Por tanto, el orden de energías reticulares es inversamente proporcional al tamaño del alcalino:

CsF < RbF < KF < NaF < LiF

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de U (kJ mol^{-1}) son:

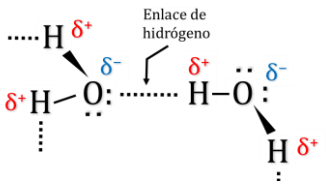
CsF (–759) < RbF (–795) < KF (–829) > NaF (–930) > LiF (–1.049)

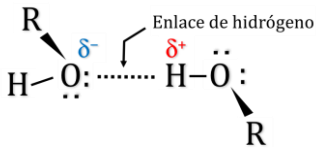
(Los apartados b, c y d solo se preguntan en Castilla y León 2017).

14.16. Justifique la variación en los puntos de ebullición de los siguientes compuestos:
H_2O (100 °C) CH_3OH (65 °C) CH_3OCH_3 (–24 °C).

(Valencia 2006)

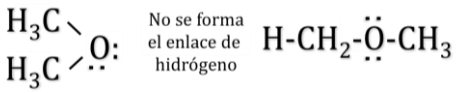
▪ Agua, H_2O, y metanol, CH_3OH, son compuestos con enlace covalente, pero se trata de sustancias con momento dipolar permanente que forman un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.





El que el punto de ebullición del agua sea superior al del metanol se debe a que la molécula de agua al tener dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo muy electronegativo puede formar más enlaces de hidrógeno que la de metanol que solo tiene uno.

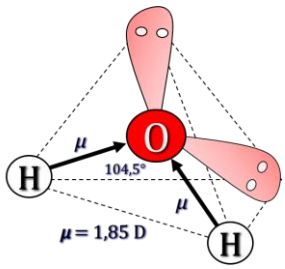
▪ En el caso del dimetiléter, CH_3OCH_3, no se cumple esa condición debido a que el enlace C–H es muy poco polar, ya que el átomo de carbono no es muy electronegativo y, por tanto, no se forman enlaces de hidrógeno entre las moléculas, a pesar de la existencia de un par de electrones solitario sobre un átomo muy electronegativo y pequeño (el oxígeno).



14.17. Responda, justificando las respuestas, a las siguientes cuestiones:
a) ¿Es el agua una sustancia polar o apolar?
b) Indique cuáles de las siguientes sustancias son polares y cuáles apolares: Cl_2, HCl, CO_2, H_2S.
c) ¿Cuáles de las sustancias que se indican en el apartado b) son solubles en agua.
d) ¿Por qué el H_2O es un líquido en condiciones normales mientras que el H_2S es un gas? (Tenga en cuenta las fuerzas intermoleculares).

(Canarias 2007)

a) La estructura de Lewis de la molécula de agua es:



▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el H_2O es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría molecular angular ya que solo existen dos ligandos unidos al átomo central.

Al ser el oxígeno (χ = 3,44) más electronegativo que el hidrógeno (χ = 2,20) existen dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno H → O. Como ambos vectores son iguales y la geometría es angular la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,85 D) y la molécula es polar.

b) Las estructuras de Lewis de las moléculas propuestas son:

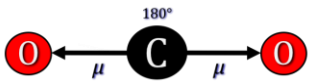
▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el Cl_2 y HCl son moléculas del tipo AXE_3, con número estérico 4, a las que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir solo dos átomos unidos presentan una geometría molecular lineal.

En el caso del Cl_2, se trata de dos átomos idénticos y no cabe la existencia de un dipolo, por lo tanto, la molécula es no polar.

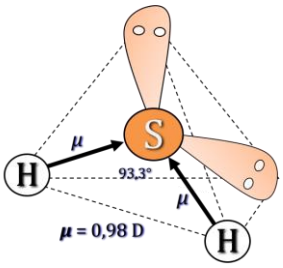
En el caso del HCl, al ser el cloro más electronegativo (χ = 3,16) que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta un dipolo dirigido hacia el cloro, H → Cl y la molécula es polar ($\boldsymbol{\mu}$ = 1,11 D).

▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el CO_2 es una molécula del tipo AX_2, con número estérico (m+n) = 2, a la que corresponde una distribución y geometría molecular lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central.

Al ser el oxígeno más electronegativo (χ = 3,44) que el carbono (χ = 2,55), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno, C → O. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es lineal, la resultante de ambos es nula y la molécula es no polar.



▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H_2S es una molécula del tipo AX_2E_2, con número estérico (m+n) = 4, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría molecular angular ya que solo existen dos ligandos unidos al átomo central.

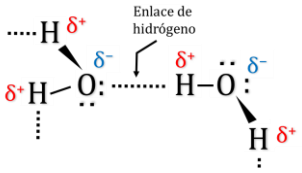


Al ser el azufre más electronegativo (χ = 2,58) que el hidrógeno (χ = 2,20), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia el azufre, H → S. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es angular, la resultante de ambos no es nula ($\boldsymbol{\mu}$ = 0,98 D) y la molécula es polar.

c) De las sustancias propuestas en el apartado anterior, solo serán solubles en agua aquellas que sean polares, ya que el agua es un disolvente muy polar. Por tanto, se disolverán en agua HCl y H_2S formado respectivamente, los ácidos clorhídrico y sulfhídrico. Esta solubilidad se debe a la formación de fuerzas intermoleculares de van der Waals tipo dipolo-dipolo entre las moléculas de las sustancias propuestas y las de agua. La intensidad de estas fuerzas aumenta con la polaridad de las sustancias.

d) El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

Teniendo en cuenta su posición dentro del grupo 16 de la tabla periódica, el oxígeno es más pequeño y electronegativo ($r = 73$ pm y $\chi = 3{,}44$) que el azufre ($r = 104$ pm y $\chi = 2{,}58$). Este hecho determina que el H_2O pueda formar enlaces de hidrógeno y quedar en estado líquido, mientras que en el caso de H_2S eso no es posible.



14.18. El clorometano (CH_3Cl), el metano (CH_4) y el ácido acético (CH_3COOH) forman sólidos moleculares.
a) ¿Qué tipo de fuerzas mantienen juntas a estas moléculas en el sólido molecular?
b) Ordénelas en orden creciente de su punto de fusión.

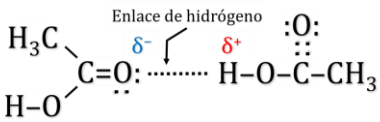
(Preselección Valencia 2007)

a) Se trata de tres compuestos que presentan covalente.

▪ Metano, CH_4, es una sustancia que no presenta momento dipolar permanente por lo que las fuerzas intermoleculares que tiene son del tipo dispersión de London. Esto motiva que de las tres sustancias propuestas sea a la que le corresponda menor punto de fusión.

▪ Clorometano, CH_3Cl, es una sustancia que sí presenta momento dipolar permanente por lo que tiene fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo además de las del tipo de dispersión de London. Esto motiva que tenga una temperatura de fusión superior a la del hidrocarburo con igual número de carbonos (CH_4).

▪ Ácido acético, CH_3COOH, es una sustancia que sí presenta momento dipolar permanente. Tiene fuerzas intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno ya que cumple la condición para este tipo de enlace: tener un átomo de hidrógeno que se encuentre unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



Como estas fuerzas intermoleculares son las más fuertes de las tres citadas, el ácido acético es de las tres sustancias la que tiene mayor temperatura de fusión.

b) Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de fusión de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$$CH_4 < CH_3Cl < CH_3COOH$$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de fusión (K) son:

$$CH_4\ (90{,}7) < CH_3Cl\ (176) < CH_3COOH\ (290)$$

14.19. Justifique, dentro de cada pareja, la sustancia que presenta mayor punto de fusión:
a) NaCl y KCl
b) NaCl y NaBr
c) CaO y NaCl

(Valencia 2007)

El punto de fusión de un sólido iónico aumenta al hacerlo su energía reticular, U, que es la energía que se desprende cuando se forma un mol de sustancia cristalina a partir de los iones en estado gaseoso. Por tanto, para romper la red y dejar libres los iones habrá que comunicar una energía igual.

La energía reticular de un sólido iónico, de acuerdo con la expresión de Born-Mayer, es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia interiónica, es decir, al tamaño de los mismos:

$$U = -1{,}39\cdot 10^{-4}\,\frac{Q^+\cdot Q^-}{d}\,A\left(1-\frac{d^*}{d}\right) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} U = \text{energía reticular (kJ mol}^{-1}) \\ Q^+ \text{ y } Q^- = \text{cargas del catión y del anión} \\ d = \text{distancia interiónica (catión + anión)} \\ A = \text{constante de Madelung} \\ d^* = \text{parámetro} = 34{,}5 \text{ pm} \end{cases}$$

a) NaCl – KCl

▪ Respecto a las cargas, son las mismas en ambas sustancias, Na^+ y K^+ (+1) y Cl^- (–1), por lo que este factor no influye a la hora de discutir que sustancia posee mayor energía reticular.

▪ Respecto a los radios iónicos, son menores en el NaCl que en el KCl, ya que el sodio, elemento del segundo periodo, tiene menos capas electrónicas que el potasio, elemento del tercer periodo.

La energía reticular y, por tanto, el punto de fusión, debe ser mayor en el NaCl que en el KCl, ya que es la sustancia que posee menor tamaño de las dos.

Los valores de la distancia interiónica, energía reticular y punto de fusión encontrados en la bibliografía son:

Sustancia	d / pm	$-U$ / kJ mol^{-1}	T_{fus} / K
NaCl	282	769	1.074
KCl	318	701	1.044

b) NaCl – NaBr

▪ Respecto a las cargas, son las mismas en ambas sustancias, Na^+ (+1) y Cl^- y Br^- (–1), por lo que este factor no influye a la hora de discutir que sustancia posee mayor energía reticular.

▪ Respecto a los radios iónicos, son menores en el NaCl que en el NaBr, ya que el cloro, elemento del tercer periodo, tiene menos capas electrónicas que el bromo, elemento del cuarto periodo.

La energía reticular y, por tanto, el punto de fusión, debe ser mayor en el NaCl que en el NaBr, ya que es la sustancia que posee menor tamaño de las dos.

Los valores de la distancia interiónica, energía reticular y punto de fusión encontrados en la bibliografía son:

Sustancia	d / pm	$-U$ / kJ mol^{-1}	T_{fus} / K
NaCl	282	769	1.074
NaBr	297	732	1.020

c) CaO – NaCl

▪ Respecto a las cargas, son mayores en el CaO (+2 y –2) que en el NaCl (+1 y –1).

▪ Respecto a los radios iónicos, deben ser algo menores en el CaO ya que incluye un elemento del segundo periodo (O), muy pequeño, y otro del cuarto periodo (Ca), mientras que el NaCl está formado por dos elementos del tercer periodo (Na y Cl).

La energía reticular y, por tanto, el punto de fusión, debe ser mucho mayor en el CaO que en el NaCl, ya que es la sustancia que posee mayor carga de las dos y además tiene menor tamaño.

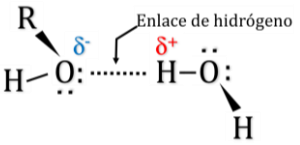
Los valores de la distancia interiónica, energía reticular y punto de fusión encontrados en la bibliografía son:

Sustancia	d / pm	$-U$ / kJ mol^{-1}	T_{fus} / K
CaO	240	3401	3.262
NaCl	282	790	1.074

14.20. Explique por qué el propanol es más soluble en agua que el butano.

(Canarias 2008)

▪ El propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, es una sustancia que tiene covalente molecular, pero que además presenta un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



La formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de propanol con las de agua explica la solubilidad del propanol en agua.

▪ El butano, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, presenta enlace covalente molecular y no tiene momento dipolar permanente por lo que las únicas fuerzas intermoleculares que tiene son del tipo dispersión de London y no existe la posibilidad de que interaccionen con las moléculas de agua que por el contrario son muy polares.

14.21. Dados los siguientes elementos cuyas configuraciones son:

A: $1s^2\,2s^2\,2p^3$ B: $1s^2\,2s^2\,2p^5$ C: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^1$ D: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1$

a) ¿Cuáles son las fórmulas de los compuestos que B puede formar con A, C y D?

b) ¿Qué tipo de enlace se produce en la formación de los compuestos del apartado anterior? Justifique la respuesta.

(Canarias 2008)

▪ El elemento B cuya configuración electrónica es $1s^2\,2s^2\,2p^5$, tiene 7 electrones en la capa más externa le hace falta un electrón para adquirir la configuración electrónica, muy estable, de gas noble.

▪ El elemento A cuya configuración electrónica es $1s^2\,2s^2\,2p^3$, tiene 5 electrones en la capa más externa en consecuencia tiene que compartir 3 electrones con otros tantos átomos del elemento B para adquirir la configuración electrónica, muy estable, de gas noble y, por tanto, el compuesto que formarían ambos tiene de fórmula AB_3 y se trataría de una sustancia con enlace predominantemente covalente.

▪ Por su parte el elemento C cuya configuración electrónica es $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^1$, tiene 3 electrones en la capa de valencia y puede cederlos para adquirir la configuración electrónica, muy estable, de gas noble y, por tanto, el compuesto que puede formar con el elemento B tiene de fórmula CB_3 y se trataría de una sustancia con enlace predominantemente iónico.

▪ Finalmente, el elemento D cuya configuración electrónica es $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1$, tiene un electrón en la capa más externa y tiende a cederlo para adquirir la configuración electrónica, muy estable, de gas noble y, por tanto, el compuesto que puede formar con el elemento D tiene de fórmula DB y se trataría de una sustancia con enlace predominantemente iónico.

14.22. Explique el tipo de interacciones atractivas que existen en las siguientes sustancias:

KI(s), CCl_4(s), CH_3OH(s) y CO(s)

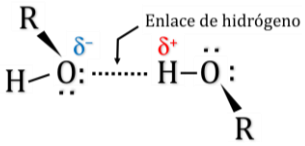
y ordénelas de menor a mayor punto de ebullición, justificando la respuesta.

(Preselección Valencia 2008)

Se trata de tres compuestos con único átomo de carbono que presentan covalente y otro que tiene enlace iónico. Los tres con enlace covalente son:

▪ El CO(s) es una sustancia que sí presenta momento dipolar permanente por lo que tiene fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo además de las del tipo dispersión de London. Esto motiva que de las tres sustancias dadas sea la que le corresponda menor punto de ebullición.

▪ El CH_3OH(s) es una sustancia que sí presenta momento dipolar permanente. Tiene fuerzas intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno ya que cumple la condición para este tipo de enlace: tener un átomo de hidrógeno que se encuentre unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se



ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

Como estas fuerzas intermoleculares son más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo, el metanol tiene un punto de ebullición superior al del CO.

▪ El $CCl_4(s)$ es una sustancia que no presenta momento dipolar permanente por lo que las fuerzas intermoleculares que tiene son del tipo dispersión de London. Estas fuerzas son más intensas cuanto mayor es el tamaño y el peso molecular de la sustancia. Como este valor es muy elevado en esta molécula, esto motiva que de las tres sustancias con enlace covalente sea la que tiene mayor punto de ebullición.

▪ El KI(s) es una sustancia que forma una red cristalina iónica en la que los iones K^+ e I^- se atraen mediante intensas fuerzas electrostáticas que hace que esta sustancia presente estado sólido a temperatura ambiente. Como este tipo de enlace es mucho más fuerte que los enlaces intermoleculares, de las todas sustancias propuestas es la que tiene mayor punto de ebullición.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de ebullición de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$$CO < CH_3OH < CCl_4 < KI$$

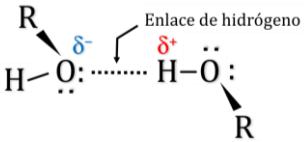
Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de ebullición (K) son:

$$CO\ (82) < CH_3OH\ (338) < CCl_4\ (350) < KI\ (1.630)$$

14.23. Prediga, en cada caso, la sustancia con mayor punto de ebullición, justificando la respuesta:
a) CH_3OH (metanol) y CH_3SH (metilmercaptano).
b) CH_3COCH_3 (acetona) y $CH_3CH(CH_3)CH_3$ (metilpropano).

(Valencia 2008)

a) CH_3OH es una sustancia que presenta enlace covalente con momento dipolar permanente que forma un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



▪ CH_3SH es una sustancia que presenta enlace covalente con momento dipolar permanente pero que a diferencia de la anterior, no es capaz de formar un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno debido a que el átomo de azufre es menos electronegativo y de mayor tamaño que el átomo de oxígeno. El tipo de enlace intermolecular que presenta es dipolo-dipolo.

Además de los enlaces citados, existen en ambas sustancias fuerzas de dispersión de London que son mayores en el CH_3SH que tiene mayor peso molecular aunque el enlace de hidrógeno es el que más contribuye al punto de ebullición por lo que este valor es mayor en el CH_3OH.

En la siguiente tabla se muestran los valores de la temperatura de ebullición y momento dipolar encontrados en la bibliografía:

Sustancia	T_{eb} / K	μ / D
CH_3SH	279	1,53
CH_3OH	338	1,69

b) CH_3COCH_3 y $CH_3CH(CH_3)CH_3$ son sustancias que presentan enlace covalente con un fuerte momento dipolar permanente que hace formen un enlace intermolecular del tipo dipolo-dipolo.

Además de los enlaces citados, existen en ambas sustancias fuerzas de dispersión de London que son mayores en el CH_3COCH_3 que tiene mayor peso molecular. Por todo esto, el punto de ebullición del CH_3COCH_3 es mayor que el del $CH_3CH(CH_3)CH_3$.

En la siguiente tabla se muestran los valores de la temperatura de ebullición y momento dipolar encontrados en la bibliografía:

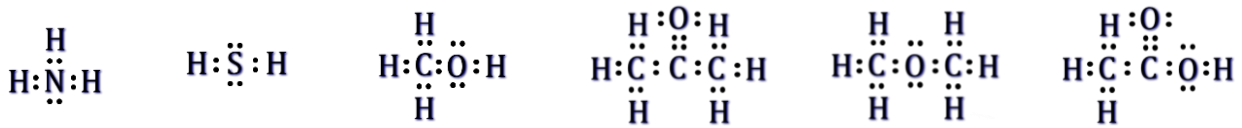
Sustancia	T_{eb} / K	μ / D
CH_3COCH_3	330	2,88
$CH_3CH(CH_3)CH_3$	261	0,44

14.24. Explique, justificando la respuesta, si los siguientes compuestos pueden formar o no enlace de hidrógeno:
a) NH_3 b) H_2S c) CH_3OH
d) CH_3COCH_3 e) CH_3OCH_3 f) CH_3COOH

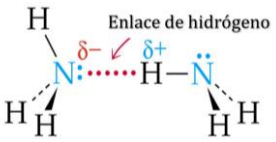
(Preselección Valencia 2009)

El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

Las estructuras de Lewis de las moléculas propuestas permiten ver si cumplen la condición necesaria para formar enlace de hidrógeno:

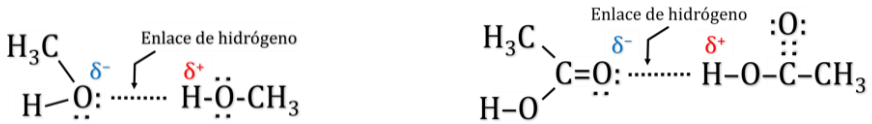


a) NH_3 sí forma enlace de hidrógeno ya que presenta un átomo de hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno, que es un elemento muy electronegativo.



b) H_2S no forma enlace de hidrógeno ya que presenta un átomo de hidrógeno unido a un átomo azufre, pero este no es un elemento muy electronegativo.

c-f) CH_3OH y CH_3COOH sí forman enlace de hidrógeno ya que presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, que es un elemento muy electronegativo.



d-e) CH_3COCH_3 y CH_3OCH_3 no forman enlace de hidrógeno ya que no presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, que es un elemento muy electronegativo.

14.25. El análisis elemental de una determinada sustancia orgánica proporciona el siguiente resultado: C = 52,17 %; H = 13,04 %; O = 34,79 %. Se pide:
a) Determine la fórmula empírica de dicho compuesto.
b) ¿Qué dato haría falta para poder establecer la fórmula molecular? Podría indicar algún método que permita su determinación.
c) Si la fórmula empírica coincide con la molecular indique las posibles estructuras del compuesto y nómbrelas.
d) ¿Cuál de ellas tendría el mayor punto de ebullición?

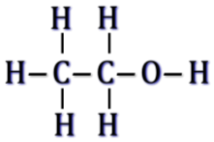
(Canarias 2009)

a) Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con los del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

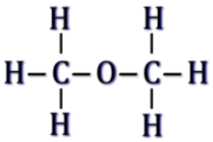
$$\left.\begin{array}{l} 52{,}17\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 4{,}348\ \text{mol C} \\[2ex] 13{,}04\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 13{,}04\ \text{mol H} \\[2ex] 34{,}79\ \text{g O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{g O}}\ 2{,}174\ \text{mol O} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{4{,}348\ \text{mol C}}{2{,}174\ \text{mol O}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol O}} \\[2ex] \dfrac{13{,}04\ \text{mol H}}{2{,}174\ \text{mol O}} = 6\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{F. empírica: } C_2H_6O$$

b) Para conocer la fórmula molecular sería necesario conocer la masa molar de la sustancia problema. Un método para la determinación de la misma, sería medir la densidad de la sustancia en fase vapor.

c) Si la fórmula molecular de la sustancia es C_2H_6O, dos posibles estructuras para la misma serían:



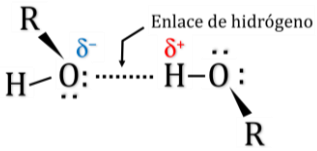
Etanol o alcohol etílico



Metoximetano o dimetiléter

d) El compuesto con mayor punto de ebullición es el etanol ya que sus moléculas son capaces de unirse entre sí mediante enlaces de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



14.26. En la obtención del óxido de calcio se utiliza con cierta frecuencia el proceso siguiente:

$$CaCl_2(s) + O_2(g) \rightarrow CaO(s) + Cl_2O(g)$$

Si se conoce que:

$\Delta_f H°\ (Cl_2O) = 76{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H°\ (CaCl_2) = -794{,}96\ \text{kJ mol}^{-1}$
Afinidad electrónica del O $E_{ae1}\ (O/O^-) = -133{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$
Afinidad electrónica del O^- $E_{ae2}\ (O^-/O^{2-}) = 845{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$
Energía de disociación del $O_2 = 498{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$
Primera energía de ionización del Ca = $586{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$
Segunda energía de ionización del Ca = $1.130{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$
Energía reticular del CaO = $-3.480\ \text{kJ mol}^{-1}$
Energía de sublimación del Ca = $167{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$

a) Calcule ΔH de la reacción en condiciones estándar.
b) ¿Cuál será la ΔU (energía interna) que experimenta el proceso?

(Valencia 2009)

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

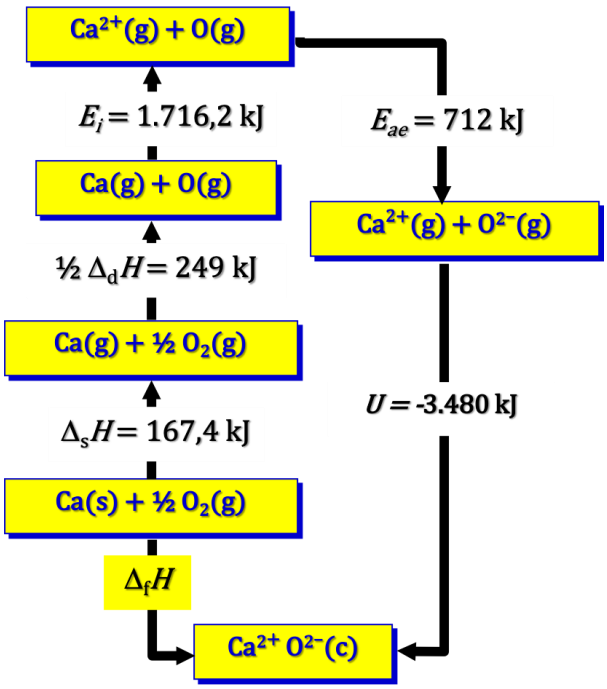
Se desconoce la entalpía de formación del CaO y su valor puede calcularse por medio del ciclo de Born-Haber ya que se trata de un compuesto iónico:

De acuerdo con la ley de Hess (1840) se puede plantear:

$$\Delta_f H° = E_{\text{sub Ca}} + \frac{1}{2}E_{O_2} + (E_{i1} + E_{i2})_{Ca} + (E_{ae1} + E_{ae2})_O + U_{CaO}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_f H° = 167{,}4 \text{ kJ} + ½ (498{,}0 \text{ kJ}) + (586{,}0 + +1.130{,}2) \text{ kJ} + (-133{,}4 + 845{,}4) + (-3.480 \text{ kJ}) = = -635{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Sustituyendo en la expresión de $\Delta H°$:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(Cl_2O) + \Delta_f H°(CaO)] - \Delta_f H°(CaCl_2) = = \left(1 \text{ mol } Cl_2O \cdot \frac{76{,}0 \text{ kJ}}{\text{mol } Cl_2O}\right) + + \left(1 \text{ mol CaO} \cdot \frac{-635{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol CaO}}\right) - - \left(1 \text{ mol } CaCl_2 \cdot \frac{-794{,}96 \text{ kJ}}{\text{mol } CaCl_2}\right) = 236 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2(g) ya que, por convenio, este valor es nulo.

b) La relación existente entre la variación de energía interna, ΔU, y la variación de entalpía, ΔH, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

donde, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos = 1 – 1 = 0

Por tanto, se cumple que $\Delta U = \Delta H$.

14.27. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes sustancias:
CH_4, NaBr, CH_3OH, H_2S
de menor a mayor punto de fusión.

(Preselección Valencia 2010)

Presentará mayor punto de fusión aquella sustancia que presente fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de fusión le corresponderá a la sustancia que presente las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ CH_4 es una sustancia que tiene enlace covalente no polar. Las únicas fuerzas intermoleculares que puede presentar son fuerzas de dispersión de London, que serán poco intensas debido a que es una sustancia con pequeño volumen atómico, por tanto será poco polarizable. Le corresponde el punto de fusión más bajo de todas las sustancias propuestas.

▪ CH_3OH es un sustancia que tiene enlace covalente con momento dipolar permanente, que puede presentar enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Por este motivo, su punto de fusión es bajo.

▪ H_2S es una sustancia que tiene enlace covalente con momento dipolar permanente por lo que puede presentar fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo y fuerzas intermoleculares de dispersión de London. Por tanto, su punto de fusión es bajo pero mayor que el del metanol.

▪ NaBr es una sustancia que tiene enlace iónico y a diferencia del resto, forma una red cristalina iónica muy difíciles de romper. Esta sustancia es sólida a temperatura ambiente, por lo que tiene un elevado punto de fusión, el más alto de las sustancias propuestas.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de fusión de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$$CH_4 < CH_3OH < H_2S < NaBr$$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de fusión (K) son:

CH_4 (90,7) < CH_3OH (175) < H_2S (191) < NaBr (1.020)

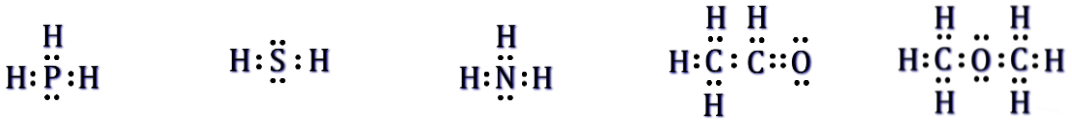
Ante la pequeña diferencia entre las temperaturas de fusión de CH_3OH y H_2S resulta problemático ordenar ambas sustancias.

14.28. Explique, justificando la respuesta, si las moléculas de los siguientes compuestos pueden formar con otras del mismo compuesto enlace de hidrógeno:
a) PH_3 b) CH_3CHO c) NH_3 d) H_2S e) CH_3OCH_3

(Preselección Valencia 2010)

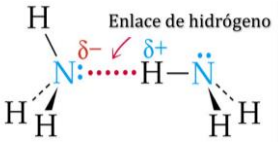
El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

Las estructuras de Lewis de las moléculas propuestas permiten ver si cumplen la condición necesaria para formar enlace de hidrógeno:



a-d) PH_3 y H_2S no forman enlace de hidrógeno ya que presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de fósforo y de azufre, respectivamente, pero estos no son elementos muy electronegativo.

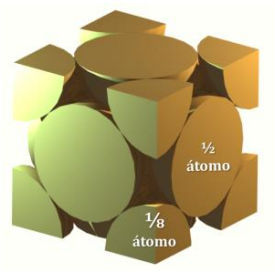
c) NH_3 sí forma enlace de hidrógeno ya que presenta un átomo de hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno, que es un elemento muy electronegativo.



b-e) CH_3CHO y CH_3OCH_3 no forman enlace de hidrógeno ya que no presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, que es un elemento muy electronegativo.

14.29. El cobre cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (o cúbica de empaquetamiento compacto) y su densidad es de 8,95 g cm^{-3} a 20 °C. ¿Cuál es la longitud de la arista de la celda unidad?

(Valencia 2010)



Según se observa en la imagen, una red cúbica centrada en las caras contiene 4 átomos:

$$\frac{1}{8}\cdot 8 \text{ átomos (vértice)} + \frac{1}{2}\cdot 6 \text{ átomos (cara)} = 4 \text{ átomos}$$

A partir de la densidad se puede obtener el volumen de la celdilla unidad:

$$\frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Cu}}{8{,}95 \text{ g Cu}}\cdot\frac{63{,}55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}}\cdot\frac{1 \text{ mol Cu}}{6{,}022\cdot 10^{23} \text{ átomos}}\cdot\frac{4 \text{ átomos}}{\text{cubo}} = 4{,}72\cdot 10^{-23}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{cubo}}$$

A partir del volumen se puede obtener la arista del cubo:

$$a = \sqrt[3]{4{,}72\cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 3{,}61\cdot 10^{-8} \text{ cm}\cdot\frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 0{,}361 \text{ nm}$$

14.30. Ordene las siguientes sustancias:
KF, HF, CO y Ne
según el orden creciente de sus puntos de ebullición.

(Canarias 2010)

Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que tenga fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que tenga las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ Ne es un elemento que presenta el menor punto de ebullición de todas las sustancias propuestas, ya que por ser un gas noble no forma moléculas, y el único enlace intermolecular que puede presentar es del tipo fuerzas de dispersión de London que es muy débil. Le corresponde el punto de fusión más bajo de todas las sustancias propuestas.

▪ CO es el compuesto que presenta menor punto de ebullición de todas las sustancias propuestas, ya que tiene enlace covalente y, además, al ser una sustancia polar, presenta enlace intermolecular del tipo dipolo-dipolo que es algo más fuerte que las fuerzas de dispersión de London. Por este motivo, su punto de fusión es muy bajo.

▪ HF es un compuesto que tiene enlace covalente, pero se trata de una sustancia polar que puede formar un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso F) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. Por este motivo, esta sustancia presenta un punto de ebullición mayor que las anteriores. Por este motivo, su punto de fusión es bajo.

▪ KF es el compuesto que presenta mayor punto de ebullición de todos, ya que tiene enlace iónico por lo que forma una red cristalina iónica, sólida a temperatura ambiente, por lo que tiene un elevado punto de fusión, el más alto de las sustancias propuestas.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de ebullición de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

Ne < CO < HF < KF

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de ebullición (K) son:

Ne (27) < CO (83) < HF (293) < KF (1.783)

14.31. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:
a) ¿Por qué el punto de ebullición del I_2 es mayor que el del F_2?
b) ¿Por qué el O_2 es gas atemperatura ambiente?
c) ¿Por qué el HF tiene un punto de ebullición 200 °C más alto que el F_2?
d) ¿Por qué el NH_3 y el H_2O tienen un punto de ebullición anormalmente elevado si se les compara con los otros hidruros de los grupos 15 y 16?
e) ¿Por qué el CO tiene un punto de ebullición más alto que el N_2 a pesar de tener la misma masa molecular?

(Canarias 2011)

Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que tenga fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que tenga las fuerzas intermoleculares más débiles.

a) F_2 e I_2 son sustancias que tienen enlace covalente no polar. Las únicas fuerzas intermoleculares posibles en ellas son fuerzas de dispersión de London, que serán más intensas en el I_2 debido a que es una sustancia con gran volumen atómico y elevado peso molecular, por tanto será muy polarizable.

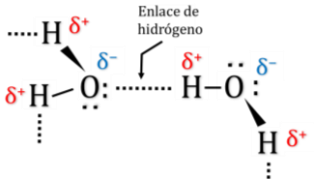
b) O_2 es una sustancia que tienen enlace covalente no polar. Las únicas fuerzas intermoleculares posibles en ellas son fuerzas de dispersión de London, que serán poco intensas debido a que es una sustancia con pequeño volumen atómico y bajo peso molecular, por tanto será poco polarizable y por ello a temperatura

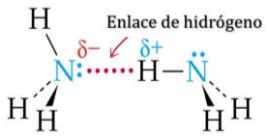
ambiente en la formación de este enlace no se desprende la suficiente energía como para que cambie el estado de agregación de la sustancia.

c) F_2 y HF son sustancias que tienen enlace covalente. En el F_2 las únicas fuerzas intermoleculares posibles en ella son fuerzas de dispersión de London que son bastante débiles. El HF presenta enlace de hidrógeno. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. Este enlace es mucho más fuerte que las fuerzas de dispersión de London y es el responsable de la anomalía en las temperaturas de ebullición.

d) NH_3 y H_2O son sustancias que tienen enlace covalente polar. Ambas presentan fuerzas intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

El resto de los elementos de los grupos citados son poco electronegativos y/o muy voluminosos lo que impide que presenten este tipo de enlace. Esto determina que sus puntos de ebullición no sean tan anormalmente elevados como los del amoniaco y el agua.





e) CO es una sustancia que presenta enlace covalente polar. Sus moléculas se unen mediante fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo. N_2 es una sustancia que presenta enlace covalente no polar.Las únicas fuerzas intermoleculares posibles son del tipo fuerzas de dispersión de London.

Las fuerzas dipolo-dipolo son más fuertes que las de dispersión de London, por este motivo el punto de ebullición del CO es mayor que el del N_2.

14.32. ¿Qué compuestos presentan enlace de hidrógeno? Justifique la respuesta.

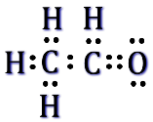
a) CH_3CHO b) C_6H_5OH c) NaH d) PH_3 e) HI f) $C_6H_5NH_2$

(Preselección Valencia 2011)

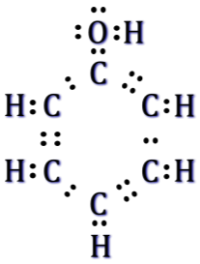
El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

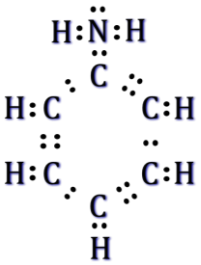
Las estructuras de Lewis de las sustancias propuestas permiten ver si cumplen la condición necesaria para formar enlace de hidrógeno.

a) CH_3CHO no forma enlace de hidrógeno ya que no presenta un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno.



b-f) C_6H_5OH y $C_6H_5NH_2$ sí forman enlace de hidrógeno ya que presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno y de nitrógeno, respectivamente, que son elementos muy electronegativos.





c) NaH tiene enlace predominantemente iónico y por ello forma redes cristalinas y moléculas aisladas.

d-e) PH_3 y HI no forman enlace de hidrógeno ya que presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo fósforo y de yodo, respectivamente, pero estos no son elementos muy electronegativos.

14.33. Sitúe los elementos N, O, F y S en la tabla periódica.
a) Indique el número atómico de cada elemento.
b) Escriba la configuración electrónica de cada elemento en su estado fundamental.
c) Escriba las configuraciones electrónicas de los aniones: N^{3-}, O^{2-}, S^{2-}, F^-.
d) Ordene los iones anteriores por su tamaño decreciente.
e) Escriba la fórmula de la molécula que cada elemento forma con el hidrógeno.
f) Discuta comparativamente la geometría de las moléculas anteriores.
g) Ordene las moléculas anteriores por su punto de ebullición creciente.

(Valencia 2011)

a-b-c) El elemento de símbolo N es el nitrógeno cuya configuración electrónica es $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$. La suma de los superíndices indica que su número atómico es 7.

El valor de $n = 2$ indica que es un elemento del segundo periodo y la suma de los superíndices de la capa de valencia indica que pertenece al grupo 15 (en este periodo no aparecen aún los 10 electrones correspondientes al subnivel d).

La configuración electrónica del ion N^{3-} es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ ya que gana tres electrones y completa el orbital $2p$.

▪ El elemento de símbolo O es el oxígeno cuya configuración electrónica es $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. La suma de los superíndices indica que su número atómico es 8.

El valor de $n = 2$ indica que es un elemento del segundo periodo y la suma de los superíndices de la capa de valencia indica que pertenece al grupo 16 (en este periodo no aparecen aún los 10 electrones correspondientes al subnivel d).

La configuración electrónica del ion O^{2-} es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ ya que gana tres electrones y completa el orbital $2p$ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble.

▪ El elemento de símbolo F es el flúor cuya configuración electrónica es $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. La suma de los superíndices indica que su número atómico es 9.

El valor de $n = 2$ indica que es un elemento del segundo periodo y la suma de los superíndices de la capa de valencia indica que pertenece al grupo 17 (en este periodo no aparecen aún los 10 electrones correspondientes al subnivel d).

La configuración electrónica del ion F^- es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ ya que gana tres electrones y completa el orbital $2p$ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble.

▪ El elemento de símbolo S es el azufre cuya configuración electrónica abreviada es [Ne] $3s^2\ 3p^4$. La suma de los superíndices indica que su número atómico es 16.

El valor de $n = 3$ indica que es un elemento del tercer periodo y la suma de los superíndices de la capa de valencia indica que pertenece al grupo 16 (en este periodo no aparecen aún los 10 electrones correspondientes al subnivel d).

La configuración electrónica del ion S^{2-} es [Ne] $3s^2\ 3p^6$ ya que gana tres electrones y completa el orbital $3p$ y adquiere una configuración electrónica, muy estable, de gas noble.

d) El mayor radio le corresponde al ion S^{2-} ya que el azufre tiene una capa más que los tres restantes. Estos a su vez tienen la misma estructura electrónica, se trata de especies isoelectrónicas, y en ellas, la que posee mayor Z (mayor Z_{ef}) atrae más con más fuerza a los electrones de valencia, por tanto es la que tiene menor tamaño.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los radios de los elementos propuestos deben tener el siguiente orden decreciente:

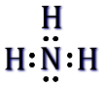
$$S^{2-} > N^{3-} > O^{2-} > F^{-}$$

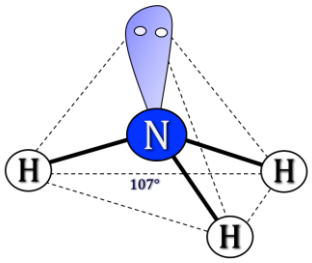
Consultando la bibliografía se confirma que los radios iónicos (pm) son:

$$S^{2-}\ (184) > N^{3-}\ (171) > O^{2-}\ (140) > F^{-}\ (136)$$

e-f) Las fórmulas de los compuestos binarios con hidrógeno son: NH_3, H_2O, HF y H_2S.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

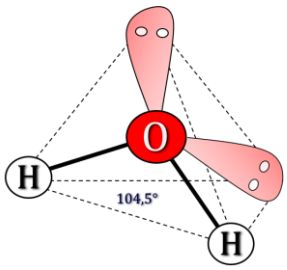


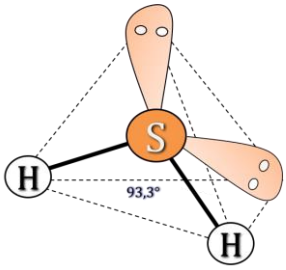


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo hay tres átomos unidos al átomo central.

▪ Las estructuras de Lewis de las moléculas de agua y sulfuro de dihidrógeno son:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, H_2O y H_2S son moléculas cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a las que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría angular ya que solo hay dos átomos unidos al átomo central.



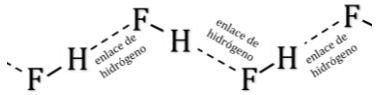


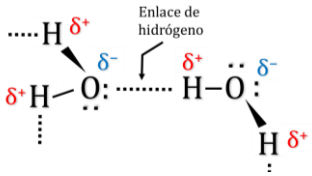
▪ La estructura de Lewis de la molécula de fluoruro de hidrógeno es:

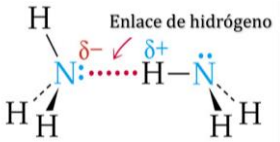
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, HF es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AXE_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría lineal ya que solo hay dos átomos.

g) Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que tenga fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que tenga las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ HF, H_2O y NH_3 son sustancias que tienen enlace covalente. Además, las tres presentan enlace de hidrógeno. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. Este enlace es más fuerte en el agua que forma cuatro enlaces de este tipo, mientras que en el HF forma solo dos dando lugar a una estructura cerrada.







El enlace de hidrógeno es el responsable de la anomalía en las temperaturas de ebullición.

▪ En el caso de H_2S el átomo de hidrógeno se encuentra unido al azufre, un elemento que no es muy electronegativo. Esto determina que su punto de ebullición no sea tan anormalmente elevado como los de las otras sustancias.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de ebullición de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$$H_2S < NH_3 < HF < H_2O$$

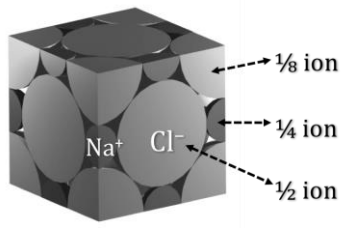
Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de ebullición (K) son:

$$H_2S\ (212) < NH_3\ (240) < HF\ (293) < H_2O\ (373)$$

14.34. El cloruro de sodio es un sólido iónico que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras de aniones, con los cationes ocupando los huecos octaédricos.
a) Dibuje la celda unidad.
b) Indique el índice de coordinación del catión y del anión y su poliedro de coordinación.
c) Explique la razón por la que se asigna al cloruro de sodio la fórmula NaCl.
d) Justifique la fórmula que corresponde a la celda unidad.
e) Los radios de los iones Na^+ y Cl^- son $0{,}95\cdot10^{-8}$ y $1{,}81\cdot10^{-8}$ cm, respectivamente. Calcule la densidad del cloruro de sodio.
f) En los sólidos iónicos es frecuente la existencia de defectos reticulares, y como consecuencia, la no estequiometría. ¿Cuántos aniones cloruro faltan, por mol de compuesto, en un cristal que tiene de fórmula $NaCl_{0,98}$? ¿Cuál será la fórmula de una muestra de cloruro de sodio en la que faltan 13 mil millones de cationes sodio por cada mol de aniones cloruro?

(Valencia 2011)

a-c) En un empaquetamiento de esferas según una red cúbica centrada en las caras, las esferas que definen el retículo cristalino se sitúan en los vértices y centro de las caras de un cubo. En el caso de un sólido iónico, un tipo de iones, el que define el retículo (cationes o aniones, pues las posiciones catiónicas y aniónicas son intercambiables), se sitúa en estas posiciones y, el otro tipo de iones, ocupará la totalidad de huecos octaédricos, que coinciden con los centros de las aristas y el centro del cristal.



Por ejemplo, en el caso del NaCl, se puede suponer que los aniones cloruro se sitúan en los vértices y en los centros de las caras del cubo, mientras que los cationes sodio ocupan los centros de las aristas y el centro del cristal.
La fracción de cada ion en una estructura cúbica depende de la posición que ocupe en esta. En el caso del NaCl el número de iones por celda unidad es:

aniones	total	cationes	total
8 aniones (vértice) $\cdot \frac{1}{8} = 1$ 6 aniones (cara) $\cdot \frac{1}{2} = 3$	4	12 cationes (arista) $\cdot \frac{1}{4} = 3$ 1 catión (centro)	4

b) El índice de coordinación del catión y del anión es 6 : 6. El poliedro de coordinación es un octaedro.

Por tanto, se asigna al cloruro de sodio la fórmula NaCl, porque un cristal ideal de cloruro de sodio está formado por un empaquetamiento compacto de iones, con igual número de cationes y de aniones. En los

sólidos iónicos la fórmula corresponde, por tanto, a la fórmula empírica. No es una fórmula molecular, pues en los sólidos iónicos, como el cloruro de sodio, no existe una unidad discreta, con existencia real, "una molécula", formada por un catión sodio y un anión cloruro.

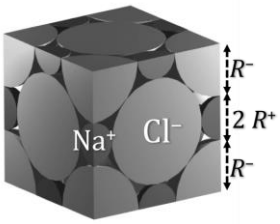
d) Como se ha visto en el apartado anterior, la fórmula de la celda unidad es Na_4Cl_4.

e) Para calcular la densidad, es necesario determinar previamente el volumen de la celdilla unidad, y para conocer este, la longitud de la arista.

Como los iones situados en una arista se encuentran tangentes, la longitud de la arista viene determinada por dos veces el radio del anión y dos veces el radio del catión:

$$a = 2\,(R^+ + R^-)$$

$$a = 2 \cdot (0{,}95{\cdot}10^{-8} + 1{,}81{\cdot}10^{-8})\ \text{cm} = 5{,}52{\cdot}10^{-8}\ \text{cm}$$



El volumen de la celdilla unidad es:

$$V = a^3 = (5{,}52{\cdot}10^{-8}\ \text{cm})^3 = 1{,}68{\cdot}10^{-22}\ \text{cm}^3$$

Relacionando masa y volumen se obtiene la densidad de la sustancia:

$$\frac{58{,}5\ \text{g mol}^{-1}}{1{,}68{\cdot}10^{-22}\ \text{cm}^3\ \text{celda}^{-1}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{2 \cdot 6{,}022{\cdot}10^{23}\ \text{iones}} \cdot \frac{8\ \text{iones}}{\text{celda}} = 2{,}31\ \text{g cm}^{-3}$$

f) La cantidad de iones Cl^- que faltan en un mol del compuesto $NaCl_{0,98}$:

$$0{,}020\ \text{mol Cl}^- \cdot \frac{6{,}022{\cdot}10^{23}\ \text{iones Cl}^-}{1\ \text{mol Cl}^-} = 1{,}2{\cdot}10^{22}\ \text{iones Cl}^-$$

Cuando faltan 13 mil millones de iones Na^+:

$$1{,}3{\cdot}10^{10}\ \text{iones Na}^+ \cdot \frac{1\ \text{mol Na}^+}{6{,}022{\cdot}10^{23}\ \text{iones Na}^+} = 2{,}16{\cdot}10^{-14}\ \text{mol Na}^+$$

La fórmula que se obtiene es:

$$\frac{(1 - 2{,}16{\cdot}10^{-14})\ \text{mol Na}^+}{1\ \text{mol Cl}^-} = \frac{0{,}999\ 999\ 999\ 9998\ \text{mol Na}^+}{1\ \text{mol Cl}^-} \rightarrow \text{Fórmula empírica: } Na_{0,999}Cl$$

No obstante, la fórmula empírica es NaCl ya que deberían faltar muchos más iones Na^+ para que no se cumpliera la estequiometría 1:1.

14.35. Ordene las siguientes sustancias:

Kr, CH_3Cl, N_2 y H_2O

según sus puntos de ebullición crecientes indicando las fuerzas intermoleculares que actúan.

(Canarias 2012)

Presentará mayor punto de ebullición aquella sustancia que tenga fuerzas intermoleculares más intensas, y por el contrario, el menor punto de ebullición le corresponderá a la sustancia que tenga las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ N_2 y Kr son sustancias que presentan enlace covalente no polar. Las únicas fuerzas intermoleculares que presentan ambos son del tipo fuerzas de dispersión de London. Estas son más intensas en el kriptón que, por ser de mayor tamaño que el nitrógeno, es más polarizable. Por este motivo, la temperatura de ebullición del kriptón es mayor.

▪ CH_3Cl (clorometano) es una sustancia que sí presenta momento dipolar permanente por lo que tiene fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo además de las del tipo dispersión de London. Esto motiva que tenga una temperatura de ebullición superior a la de los anteriores.

▪ H_2O es una sustancia que tiene enlace covalente polar. Presenta fuerzas intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. Es el enlace intermolecular más fuerte de todos.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de ebullición de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$N_2 < Kr < CH_3Cl < H_2O$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de ebullición (K) son:

N_2 (77,4) < Kr (119,8) < CH_3Cl (249) < H_2O (373)

14.36. Ordene, justificando la respuesta, las siguientes sustancias:
CH_4, Ti, CH_3COOH, $HCCl_3$
de menor a mayor punto de fusión.

(Preselección Valencia 2012)

Presentará mayor punto de fusión aquella sustancia que presente fuerzas intermoleculares más intensas o forme una red cristalina más fuerte, y por el contrario, el menor punto de fusión le corresponderá a la sustancia que presente las fuerzas intermoleculares más débiles.

▪ CH_4 es una sustancia que tiene enlace covalente no polar. Las únicas fuerzas intermoleculares que puede presentar son fuerzas de dispersión de London, que serán poco intensas debido a que es una sustancia con pequeño volumen atómico, por tanto será poco polarizable. Le corresponde el punto de fusión más bajo de todas las sustancias propuestas.

▪ $HCCl_3$ es una sustancia que tiene enlace covalente con momento dipolar permanente por lo que puede presentar fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo y fuerzas intermoleculares de dispersión de London. Por tanto, el punto de fusión es bajo pero superior al del CH_4.

▪ Ti es una sustancia que tiene enlace metálico y a diferencia del resto, forma una red cristalina metálica muy difíciles de romper. Esta sustancia es sólida a temperatura ambiente, por lo que tiene un elevado punto de fusión, mucho mayor que el resto de las sustancias propuestas.

▪ CH_3COOH es una sustancia que tiene enlace covalente con momento dipolar permanente, que puede presentar enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares que le permite formar un dímero estable. Por este motivo, su punto de fusión también es bajo pero superior al de los anteriores compuestos covalentes.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los puntos de fusión de las sustancias propuestas deben tener el siguiente orden creciente:

$CH_4 < HCCl_3 < CH_3COOH < Ti$

Consultando la bibliografía se confirma que los valores de los puntos de fusión (K) son:

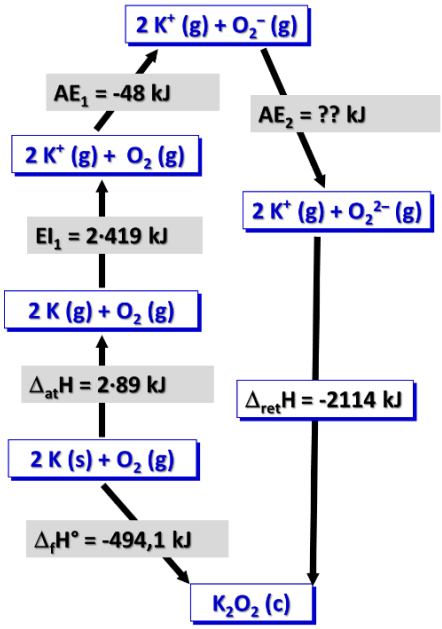
CH_4 (90,7) < $HCCl_3$ (210) < CH_3COOH (290) < Ti (1.933)

14.37. Calcule la segunda afinidad electrónica de la molécula de O_2 a partir de los datos que se indican:

$\Delta_{at}H°$ (K) = 89,00 kJ mol^{-1}
E_i (K) = 419,0 kJ mol^{-1}
E_{ae1} (O) = –48,00 kJ mol^{-1}
$\Delta_{ret}H°$ (K_2O_2) = –2.114 kJ mol^{-1}
$\Delta_f H°$(K_2O_2) =–494,1 kJ mol^{-1}

(Castilla y León 2012)

El ciclo de Born-Haber permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico. No obstante, una aplicación del ciclo es, conocida la energía reticular, calcular la afinidad electrónica del no metal que forma el compuesto.



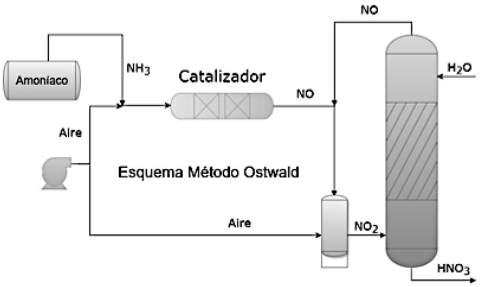
De acuerdo con la ley de Hess (1840), se puede escribir:

$$\Delta_f H°(K_2O_2) = 2\,\Delta_{at}H°(K) + 2\,E_i(K) + E_{ae1}(O) + E_{ae2}(O) + \\ + \Delta_{ret}H°(K_2O_2)$$

Sustituyendo los valores dados:

$$E_{ae2}(O) = \left(1\text{ mol}\cdot\frac{-494{,}1\text{ kJ}}{\text{mol }K_2O_2}\right) - \left(2\text{ mol K}\cdot\frac{89{,}00\text{ kJ}}{\text{mol K}}\right) - \\ -\left(2\text{ mol K}\cdot\frac{419{,}0\text{ kJ}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\text{ mol }O_2\cdot\frac{-48{,}00\text{ kJ}}{\text{mol }O_2}\right) - \\ -\left(1\text{ mol }K_2O_2\cdot\frac{-2.114\text{ kJ}}{\text{mol }K_2O_2}\right) = 651{,}9\text{ kJ mol}^{-1}$$

14.38. En el aire hay una cantidad enorme de nitrógeno elemental, N_2, alrededor de $4\cdot10^{18}$ kg, más que suficiente para satisfacer todas nuestras necesidades. El problema es transformar el elemento en "nitrógeno fijado", es decir, en compuestos que pueden ser utilizados por las plantas para elaborar proteínas. Este mes se cumplieron 85 años del fallecimiento de Friedrich Wilhelm Ostwald (Premio Nobel de 1909) quién descubrió un procedimiento de preparación del ácido nítrico por oxidación del amoniaco, facilitando la producción masiva de fertilizantes y explosivos en Alemania durante la I Guerra Mundial. Este proceso se asocia históricamente al desarrollado por el químico alemán Fritz Haber (proceso Haber) que proporciona la materia prima indispensable, el amoniaco.



Desde el momento en que se pone en marcha la síntesis de Haber-Bosch para la fabricación del amoníaco, el ácido nítrico se prepara por el método Ostwald. El proceso consta de tres etapas:

Primera. Se hacen pasar vapores de amoniaco y aire previamente calentados a 800 °C y 1 atm por una malla de platino con un 10 % de rodio (catalizador). La combustión catalítica del amoníaco para formar monóxido de nitrógeno, NO:

$$NH_3(g) + O_2(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g)$$

Segunda. Este gas, NO, pasa a unas torres metálicas de absorción donde, con un nuevo aporte de aire se produce la siguiente reacción de oxidación:

$$NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$$

Tercera. En presencia de agua el dióxido de nitrógeno, NO_2, se dismuta en ácido nítrico, HNO_3 y NO. El proceso tiene lugar al ponerse en contacto con agua el NO_2, en torres de lavado:

$$NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HNO_3(aq) + NO(g)$$

El NO producido se oxida a NO_2 y sigue las mismas transformaciones.

a) Escriba las reacciones ajustadas de las tres etapas y la global entre la segunda y tercera etapa.

b) Escriba una reacción química ajustada correspondiente al proceso global. Considere que el vapor de agua producido en la etapa (a) condensa en la torre de lavado y toda el agua es líquida.
c) Indique el estado de oxidación del nitrógeno y dibuje las estructuras de Lewis de los compuestos anteriores y su forma, justificando los ángulos de enlace en los compuestos: NH_3, NO, NO_2, HNO_3.
d) En la planta de Avilés, se introduce una corriente gaseosa (aire + amoníaco) en el reactor de 175.300 $m^3\ h^{-1}$ y una densidad de 1,012 kg m^{-3} a 1 atm y 60 °C. Calcule la masa molar media de dicha corriente gaseosa.
e) Conociendo que la la composición volumétrica del aire es 80,0 % N_2 y 20,0 % O_2, calcule la cantidad de moles por hora que entran en el reactor de amoníaco.

(Galicia 2017)

a) Son reacciones de oxidación-reducción. El ajuste de la ecuación correspondiente a cada etapa es:

reducción: $5\ (O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O)$

oxidación: $4\ (NH_3 + H_2O \rightarrow NO + 5\ H^+ + 5\ e^-)$

global: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$ (1ª etapa)

$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ (2ª etapa)

reducción: $NO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow NO + H_2O$

oxidación: $2\ (NO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + e^-)$

global: $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$ (3ª etapa)

A partir de las ecuaciones químicas correspondientes a las etapas 2ª y 3ª:

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$

$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$

Como la especie NO_2 producida en la segunda reacción se consume en la tercera, si se multiplica cada una de las ecuaciones por el coeficiente adecuado se puede eliminar esta especie de la reacción global. Sumando ambas y simplificando se obtiene:

$3\ (2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2)$

$2\ (3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO)$

$4\ NO(g) + 3\ O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ HNO_3(aq)$

b) Sumando las ecuaciones químicas ajustadas obtenidas para la 1ª etapa y para las etapas 2ª y 3ª se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global del proceso:

$4\ NO + 3\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HNO_3$

$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$

$NH_3(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l)$

c) En todos los compuestos el número de oxidación del H es +1 y del O es −2 y de acuerdo con esto el estado de oxidación del N en cada uno de ellos es:

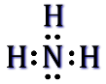
$NH_3 \rightarrow x + 3\ (+1) = 0 \quad \rightarrow \quad x = -3$ $\qquad$ $NO \rightarrow x + (-2) = 0 \quad \rightarrow \quad x = +2$

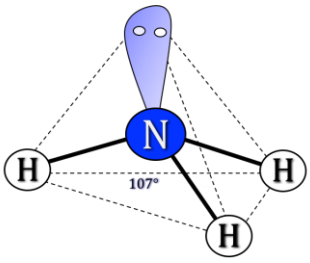
$NO_2 \rightarrow x + 2\ (-2) = 0 \quad \rightarrow \quad x = +4$ $\qquad$ $HNO_3 \rightarrow (+1) + x + 3\ (-2) = 0 \quad \rightarrow \quad x = +5$

▪ La estructura de Lewis de la molécula de monóxido de nitrógeno es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AXE_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es lineal ya que solo hay dos átomos en la especie. El ángulo de enlace es de 180°.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

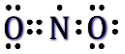


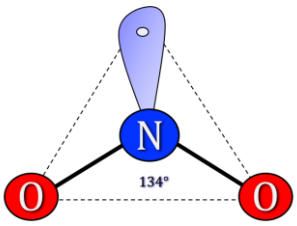


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4 por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría piramidal ya que solo tiene tres ligandos unidos al átomo central.

Los ángulos de enlace inferiores a 109,5° debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitario situado sobre el átomo de nitrógeno.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de nitrógeno es:

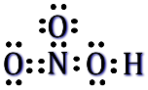


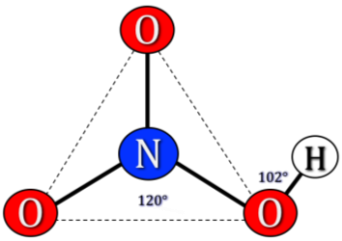


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría es angular ya que solo tiene tres ligandos unidos al átomo central.

El ángulo de enlace es superior a 120° debido a la pequeña repulsión que ejerce el electrón desapareado situado sobre el átomo de nitrógeno.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de ácido nítrico es:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el HNO_3 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y geometría es triangular.

Los ángulos de enlace N–O son de 120° y el N–O–H menor de 109,5° debido a que el átomo de oxígeno tiene número estérico 4 y presenta dos pares de electrones solitarios.

d) Considerando comportamiento ideal, la masa molecular media se puede calcular aplicando la ecuación de estado modificada de los gases ideales:

$$M = \frac{(1{,}012\ \text{kg m}^{-3}) \cdot (8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (60 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{1{,}013 \cdot 10^5\ \text{Pa}} \cdot \frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 27{,}7\ \text{g mol}^{-1}$$

e) Considerando 100 mol de la corriente que se alimenta al reactor con la siguiente composición:

$$x\ \text{mol NH}_3, 0{,}800 \cdot (100 - x)\text{mol N}_2\ \text{y}\ 0{,}200 \cdot (100 - x)\ \text{mol O}_2$$

y aplicando el concepto de masa molar:

$$\frac{x\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g}}{\text{mol}} + 0{,}800 \cdot (100 - x)\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{28{,}0\ \text{g}}{\text{mol}} + 0{,}800 \cdot (100 - x)\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{32{,}0\ \text{g}}{\text{mol}}}{100\ \text{mol}} = 27{,}7\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Se obtiene, $x = 10{,}0$ mol.

La composición molar de la corriente gaseosa que alimenta el reactor es:

10,0 mol NH_3, 72,0 mol N_2 y 18,0 mol O_2.

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que entran al reactor:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot (175.300\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1})}{(0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (60 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} = 6{,}42 \cdot 10^6\ \text{mol h}^{-1}$$

A partir del caudal molar obtenido para la corriente gaseosa y de la composición molar de la misma se puede calcular el caudal molar de cada gas que entra en el reactor:

$$6{,}42 \cdot 10^6\ \text{mol h}^{-1} \cdot \frac{10{,}0\ \text{mol NH}_3}{100\ \text{mol gas}} = 6{,}42 \cdot 10^5\ \text{mol NH}_3\ \text{h}^{-1}$$

$$6{,}42 \cdot 10^6\ \text{mol h}^{-1} \cdot \frac{72{,}0\ \text{mol N}_2}{100\ \text{mol gas}} = 4{,}62 \cdot 10^6\ \text{mol N}_2\ \text{h}^{-1}$$

$$6{,}42 \cdot 10^6\ \text{mol h}^{-1} \cdot \frac{18{,}0\ \text{mol O}_2}{100\ \text{mol gas}} = 1{,}16 \cdot 10^6\ \text{mol O}_2\ \text{h}^{-1}$$

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en O.Q.N. de Castellón 2008).

15. QUÍMICA ORGÁNICA

15.1. Complete las siguientes reacciones orgánicas e indique razonadamente cuál de ellas es una reacción de eliminación:
a) $CH_3–CH=CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow$
b) $CH_3–CH_2–CH_2OH$(en medio ácido y calor) $\rightarrow$
c) $CH_3–C\equiv CH(g) + Br_2(g) \rightarrow$
d) $CH_3–CH_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow$

(Canarias 2004)

a) Se trata de una reacción de adición:

$$CH_3–CH=CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3–CH_2–CH_3(g)$$

b) Se trata de una reacción de eliminación:

$$CH_3–CH_2–CH_2–OH(\text{medio ácido y calor}) \rightarrow CH_3–CH=CH_2(g) + H_2O(g)$$

c) Se trata de una reacción de adición:

$$CH_3–C\equiv CH(g) + Br_2(g) \rightarrow CH_3–CBr=CHBr(g)$$

d) Se trata de una reacción de sustitución:

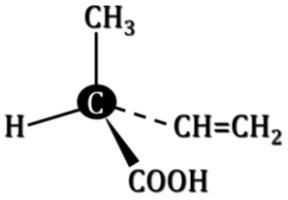
$$CH_3–CH_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_2Cl–CH_2Cl(g) + H_2(g)$$

15.2. Para el compuesto orgánico 3-buten-2-ol:
a) Escriba su fórmula semidesarrollada.
b) ¿Tiene algún carbono quiral? En caso afirmativo, indique cuál es.
c) Escriba la fórmula semidesarrollada de un isómero de cadena del mismo.

(Canarias 2005)

a) La fórmula semidesarrollada del 3-buten-2-ol es $CH_3–CHOH–CH=CH_2$.

b) El C2 es un carbono quiral o asimétrico:



c) Un isómero de cadena del 3-buten-2-ol es

$CH_2OH–CH_2–CH=CH_2$ 3-buten-1-ol

15.3. Escriba la fórmula de los siguientes compuestos:
a) 4-penten-1-ol, 2-pentanona, 3-pentanona y 2-metilbutanol.
b) Indique qué tipo de isomería presentan entre sí: 4-penten-1-ol y 2-pentanona; 2-pentanona y 3-pentanona; 3-pentanona y 2-metilbutanol.

(Canarias 2005)

a) Las fórmulas de los compurstos propuestos son:

4-penten-1-ol $CH_2OH–CH_2–CH_2–CH=CH_2$

2-pentanona $CH_3–CO–CH_2–CH_2–CH_3$

3-pentanona $CH_3–CH_2–CO–CH_2–CH_3$

2-metilbutanol $CH_2OH–CH(CH_3)–CH_2–CH_3$

b) La isomería existente entre las parejas propuestas de los compuestos dados es:

$$\left.\begin{array}{r} CH_2OH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}\right\} \rightarrow \text{isómeros de función}$$

$$\left.\begin{array}{r} CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3 \end{array}\right\} \rightarrow \text{isómeros de posición}$$

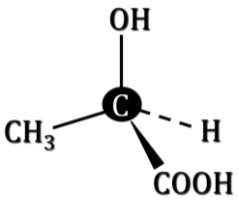
$$\left.\begin{array}{r} CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3 \\ CH_2OH-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \end{array}\right\} \rightarrow \text{no son isómeros}$$

15.4. La lactosa, uno de los principales componentes de la leche, se degrada en contacto con el aire en ácido láctico, cuya fórmula semidesarrollada es $CH_3CHOHCOOH$.
La concentración de ácido láctico es un criterio de frescura y de calidad. Esta concentración debe ser lo menor posible, lo contrario indica que tenemos una leche en malas condiciones.
La acidez media de la leche fresca está normalmente entre 1,6 y 1,8 g de ácido láctico por litro y corresponde a un pH entre 6,7 y 6,8. Si la concentración en ácido láctico es superior a 5 g L^{-1} la leche está cuajada.
a) Identifique las funciones químicas presentes en la molécula de ácido láctico.
b) ¿Presenta la molécula algún carbono asimétrico o centro quiral? Si fuese cierto, represéntelo.
c) La reacción entre el ácido láctico y la disolución de hidróxido de sodio puede ser considerada como total. Escríbala.
d) Para determinar la acidez de la leche se toman 20,0 mL y se valoran con una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M, alcanzando el punto de equivalencia al añadir 8,5 mL. Determine la concentración molar de ácido láctico, la masa de ácido láctico presente por cada litro y explica si la leche está cuajada.

(Galicia 2005)

a) Las funciones químicas son existentes son, –COOH (ácido) y –OH (alcohol).

b) El C2 es un carbono quiral o asimétrico:



c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CH_3CHOHCOOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3CHOHCOONa(aq) + H_2O(l)$$

d) Relacionando la disolución de NaOH con ácido láctico:

$$\frac{8{,}5 \text{ mL NaOH } 0{,}10 \text{ M}}{20{,}0 \text{ mL leche}} \cdot \frac{0{,}10 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0{,}10 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CH_3CHOHCOOH}{1 \text{ mmol NaOH}} = 0{,}043 \text{ M}$$

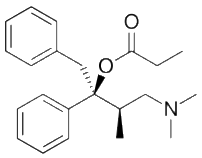
La masa de ácido láctico contenida en un litro de leche es:

$$\frac{0{,}043 \text{ mol } CH_3CHOHCOOH}{\text{L leche}} \cdot \frac{90 \text{ g } CH_3CHOHCOOH}{1 \text{ mol } CH_3CHOHCOOH} = 3{,}9 \text{ g L}^{-1}$$

Como se observa, la concentración de ácido láctico en la leche es:

- superior a 1,6-1,8 g L^{-1}, lo que quiere decir que la leche no es fresca,
- inferior a 5 g L^{-1}, por lo tanto, la leche no está cuajada.

15.5. El alcohol de Darvón se emplea en la industria farmacéutica en la elaboración del analgésico llamado Darvón. Su estructura es la siguiente:
a) Indique cuáles son los grupos funcionales presentes en dicho compuesto.
b) Nombre dicho compuesto.
c) ¿Tiene carbonos quirales? En caso afirmativo señálelos con un (*).

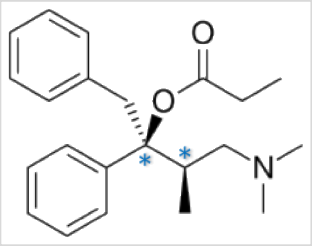


(Canarias 2006)

a) Los grupos funcionales existentes en la sustancia son, –OH (hidroxi) y –N (amino).

b) El nombre del compuesto es 4-dimetilamino-1,2-difenil-3-metil-2-butanol.

c) C2 y C3 (marcados con un asterisco) son carbonos quirales o asimétricos:



15.6. El acetato de etilo (etanoato de etilo) es un componente de uno de los pegamentos de uso corriente, que se obtiene a nivel industrial por reacción del ácido acético (ácido etanoico) con etanol para dar el mismo y agua. Se pide:
a) Escriba la reacción del proceso.
b) Diga a qué tipo de reacción (adición, eliminación, sustitución, condensación, combustión) pertenece este proceso.
c) ¿A qué grupo funcional pertenece el acetato de etilo?
d) Formule y nombre un isómero de función y otro de cadena del acetato de etilo.

(Canarias 2006)

a-b) La ecuación química correspondiente a la reacción de esterificación que es de condensación es:

$$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$$

c-d) El acetato de etilo es un éster, y dos isómeros posibles del mismo son:

- de función: $CH_3CH_2CH_2COOH$ ácido butanoico
- de cadena: $CH_3CH_2COOCH_3$ propanoato de metilo

15.7. Responda a las siguientes cuestiones:
a) Indique un ejemplo de reacción de adición.
b) Formule y nombre dos isómeros de la pentan-2-ona (2-pentanona).
c) Indique si el 2-bromobutano presenta isomería geométrica o no. ¿Tendrá carbono quiral?
d) Indique qué tipo de isomería presenta el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno).

(Canarias 2007)

a) Ejemplo típico de reacción de adición es la halogenación de hidrocarburos insaturados:

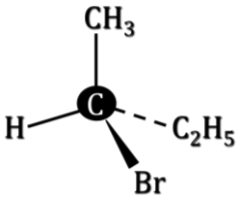
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

b) La fórmula semidesarrollada de la 2-pentanona es $CH_3COCH_2CH_2CH_3$, y dos posibles isómeros de ella son:

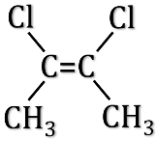
- isómero de posición: $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ 3-pentanona
- isómero de función: $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ pentanal

c) Para que una sustancia tenga isomería geométrica debe tener un doble enlace y el mismo átomo o radical unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace. El 2-bromobutano, $CH_3CHBrCH_2CH_2$, no posee ningún doble enlace, por lo que no presenta isomería geométrica.

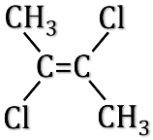
El 2-bromobutano sí que tiene un carbono quiral o carbono asimétrico, C2, que se encuentra unido a cuatro sustituyentes diferentes:



d) El 2,3-dicloro-2-buteno es un compuesto que presenta isomería geométrica ya que tiene un doble enlace y el mismo átomo o radical unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace:



cis-2,3-dicloro-2-buteno



trans-2,3-dicloro-2-buteno

15.8. Los alcoholes cuando se calientan a unos 180 °C en presencia de ácido sulfúrico, se deshidratan formando un alqueno, pero sin embargo, si el calentamiento es moderado (140 °C) se forma un éter:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{180\ °C} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$2\ CH_3CH_2OH \xrightarrow{140\ °C} CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

Indique a qué tipo de reacciones, desde el punto de vista estructural, pertenece cada una de ellas. ¿Qué papel desempeña el ácido sulfúrico en ellas?

(Canarias 2007) (Canarias 2008)

▪ En la primera reacción que tiene lugar a temperatura un poco mayor, se produce la eliminación del grupo OH de uno de los átomos de carbono y de un átomo de H del otro átomo de carbono que dan como resultado la formación de una molécula de H_2O. Por tanto, se trata de una reacción de eliminación.

▪ En la segunda reacción que tiene lugar a menor temperatura, se produce la unión de dos moléculas de etanol con pérdida de una molécula de H_2O. Por tanto, se trata de una reacción de condensación.

En ambos casos, el ácido sulfúrico se comporta como agente deshidratante y como catalizador que favorece la eliminación de agua.

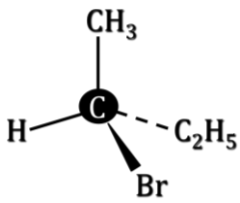
15.9. Responda a las siguientes cuestiones:
a) Escriba un ejemplo de reacción de adición.
b) Indique si el 2-bromobutano presenta isomería óptica o geométrica. Dibuje los correspondientes isómeros.
c) Escriba las fórmulas de todos los posibles isómeros de fórmula molecular C_4H_8. Indique el nombre IUPAC de cada una de ellas.

(Canarias 2008)

a) Ejemplos de reacciones de adición pueden ser:

- hidrogenación: $CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3$
- halogenación: $CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_3$
- hidratación: $CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_3$

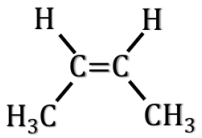
b) El 2-bromobutano en su estructura presenta un carbono quiral o asimétrico (C2) lo que hace que este compuesto presente isomería óptica. Sin embargo, como no presenta ningún doble enlace ni los carbonos unidos por este tienen uno de los sustituyentes iguales, este compuesto no presente isomería geométrica.



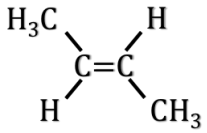
c) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, C_nH_{2n+2}, un compuesto con formula molecular C_4H_8 presenta una única insaturación (doble enlace) y los diferentes isómeros que presenta son:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ — 1-buteno

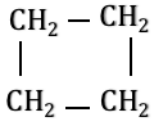
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$ — metilpropeno (isobuteno)



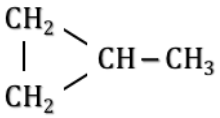
cis-2-buteno



trans-2-buteno



ciclobutano



metilciclopropano

15.10. Complete las siguientes reacciones, indicando que tipo de reacciones se trata:
a) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + KOH \rightarrow$
b) $CH_3{-}CH_2{-}COOH + CH_3OH \rightarrow$
c) $CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow$
d) $\rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl$

(Canarias 2009)

a) La reacción propuesta presenta dos posibilidades:

▪ KOH en medio acuoso

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + KOH \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2OH + KBr$ (sustitución)

▪ KOH en medio alcohólico

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O + KBr$ (eliminación)

b) La reacción propuesta es de eliminación:

$CH_3{-}CH_2{-}COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}COO{-}CH_3 + H_2O$

c) La reacción propuesta es de adición:

$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$

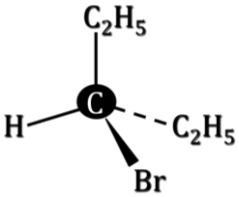
d) La reacción propuesta es de eliminación:

$CH_3{-}CHCl{-}CH_3 \rightarrow H_3C{-}CH{=}CH_2 + HCl$

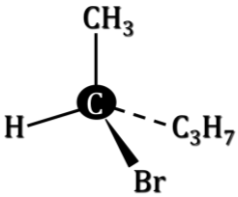
15.11. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:
a) De los compuestos, 3-bromopentano y 2-bromopentano ¿Cuál de ellos presentará isomería óptica?
b) ¿Qué tipo de isomería presentará el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno).
c) Escriba la fórmula semidesarrollada y nombre los posibles isómeros del compuesto de fórmula molecular C_4H_8.
d) El metacrilato de metilo o plexiglás (2-metilpro-2-enoato de metilo) es un polímero sintético de interés industrial. Escriba su fórmula desarrollada, indique a qué grupo funcional pertenece y señale si presenta isomería geométrica.

(Canarias 2009)

a) Presenta isomería óptica el compuesto que tenga un carbono asimétrico:

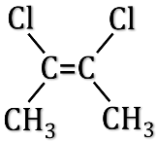


3-bromopentano

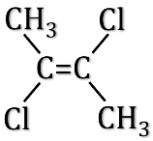


2-bromopentano (isomería óptica)

b) El 2,3-diclorobut-2-eno presenta isomería geométrica, ya que posee un doble enlace entre carbonos que tienen uno de los sustituyentes iguales, y sus configuraciones son:



cis-2,3-dicloro-2-buteno



trans-2,3-dicloro-2-buteno

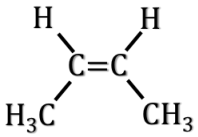
c) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, C_nH_{2n+2}, un compuesto con fórmula molecular C_4H_8 presenta un único doble enlace y los diferentes isómeros que presenta son:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

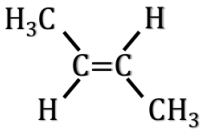
1-buteno

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$

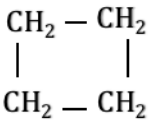
metilpropeno (isobuteno)



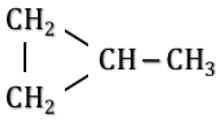
cis-2-buteno



trans-2-buteno

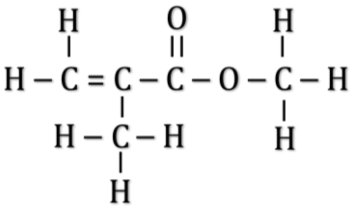


ciclobutano



metilciclopropano

d) El 2-metil-2-propenoato de metilo es un éster insaturado y su fórmula desarrollada es:



No presenta isomería geométrica ya que aunque tiene un doble enlace entre carbonos, estos no tienen unido a ellos el mismo radical.

15.12. El ácido málico es un compuesto orgánico que se encuentra en algunas frutas y verduras con sabor ácido como los membrillos, las uvas, manzanas y, las cerezas no maduras, etc. Este compuesto químico está constituido por los siguientes elementos químicos: carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión completa de una masa m = 1,340 g de ácido málico produce una masa m_1 = 1,760 g de dióxido de carbono, y una masa m_2 = 0,540 g de agua.

a) Determine los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno contenidos en el ácido málico. Deduzca su fórmula empírica sabiendo que su masa molar es M = 134 g mol^{-1}.

b) La valoración con sosa de una disolución de ácido málico, permite deducir que contiene dos grupos funcionales ácidos. Por otra parte, la oxidación de ácido málico conduce a la formación de un compuesto el cual produce un precipitado amarillo al reaccionar con la 2,4-dinitrofenilhidracina, lo que permite confirmar que el ácido málico tiene un grupo alcohol. Escriba la fórmula semidesarrollada del ácido málico.

(Galicia 2009)

a) A partir de las cantidades dadas y de la masa molar del ácido málico (AcM) se calcula el número de moles de átomos de cada elemento.

En la combustión todo el carbono del compuesto se transforma en CO_2:

$$\frac{1{,}760\ \text{g}\ CO_2}{1{,}340\ \text{g AcM}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{134\ \text{g AcM}}{1\ \text{mol AcM}} = 4\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol AcM}}$$

y todo el hidrógeno del compuesto se transforma en H_2O:

$$\frac{0{,}540\ \text{g}\ H_2O}{1{,}340\ \text{g AcM}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{134\ \text{g AcM}}{1\ \text{mol Amox}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol AcM}}$$

La masa de los elementos analizados por mol de AcM es:

$$4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} = 54\ \text{g}$$

El oxígeno contenido en el AcM se calcula por diferencia:

$$\frac{134\ \text{g AcM} - 54\ \text{g resto}}{1\ \text{mol AcM}} = \frac{80\ \text{g O}}{\text{mol AcM}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 5\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol AcM}}$$

La fórmula molecular y la empírica del ácido málico es $C_4H_6O_5$.

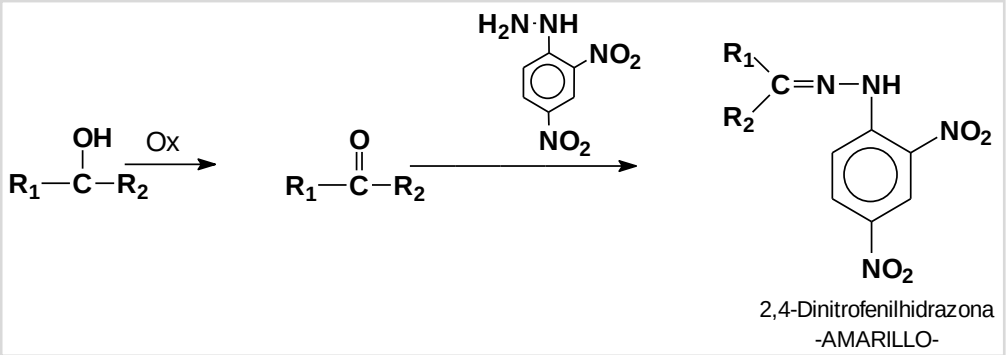
La composición centesimal del ácido málico es:

$$\frac{4\ \text{mol C}}{1\ \text{mol AcM}} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{1\ \text{mol AcM}}{134\ \text{g AcM}} \cdot 100 = 35{,}8\ \%\ \text{C}$$

$$\frac{6\ \text{mol H}}{1\ \text{mol AcM}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\ \frac{1\ \text{mol AcM}}{134\ \text{g AcM}} \cdot 100 = 4{,}5\ \%\ \text{H}$$

$$\frac{5\ \text{mol O}}{1\ \text{mol AcM}} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}} \cdot \frac{1\ \text{mol AcM}}{134\ \text{g AcM}} \cdot 100 = 59{,}7\ \%\ \text{O}$$

El compuesto formado después de la oxidación del ácido málico reacciona con 2,4-dinitrofenilhidrazina, lo que es característico de los compuestos químicos carbonílicos, poseedores del grupo funcional $R_1{-}CO{-}R_2$. Dicha reacción es la que se muestra a continuación.



Puesto que el enunciado del problema dice que el ácido málico tiene dos grupos carboxilo estos, deben encontrarse en los extremos de la cadena hidrocarbonada y si, además, como se ha probado en el párrafo anterior, el ácido málico tiene un grupo funcional alcohol, este debe ser un alcohol secundario. Por tanto cabe concluir que la fórmula semidesarrollada del ácido málico es la siguiente:

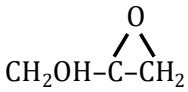
$COOH{-}CHOH{-}CH_2{-}COOH$ ácido 2-hidroxi-butanodioico o málico

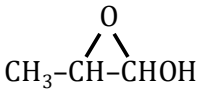
15.13. Un compuesto químico tiene fórmula empírica igual a $C_3H_6O_2$:
a) Escriba las fórmulas semidesarrolladas de todos los isómeros estructurales de dicho compuesto.
b) Escriba los nombres de cada uno de los isómeros.
c) Indique si alguno de los isómeros presenta actividad óptica y justifique por qué.
d) En uno de los isómeros que presenten actividad óptica, si los hay, indique la hibridación de los átomos de C y O de la molécula.

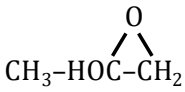
(Galicia 2009)

a-b) Los isómeros del $C_3H_6O_2$ son:

CH_3CH_2COOH	$CH_3CHOHCHO$	CH_2OHCH_2CHO
ácido propanoico	2-hidroxipropanal	3-hidroxipropanal
CH_3COCH_2OH	CH_3COOCH_3	
hidroxiacetona	acetato de metilo	

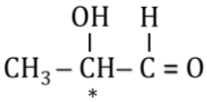

3-hidroxi-1,2-epoxi-propano

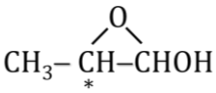

1-hidroxi-1,2-epoxi-propano

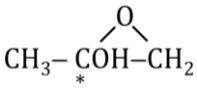

2-hidroxi-1,2-epoxi-propano

1,3-dioxolano

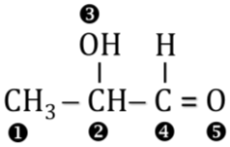
c) Presentan actividad óptica los isómeros que tengan un carbono asimétrico (quiral):


2-hidroxipropanal


1-hidroxi-1,2-epoxipropano


2-hidroxi-1,2-epoxipropano

d) La hibridación que presentan los átomos de carbono y de oxígeno del 2-hidroxipropanal es:



- C1, C2 y O3 presentan hibridación sp^3 ya que todos sus enlaces son sencillos
- C4 y O5 presentan hibridación sp^2 ya que tienen un enlace doble.

15.14. Complete las siguientes reacciones, indicando asimismo a qué tipo de reacción pertenece:

a) $CH_3–CH_2–CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{luz}$ $+ HCl$

b) $CH_3–CHOH–CH_3 + calor \xrightarrow{H_2SO_4}$ $+ H_2O$

c) $CH_3–CH_2–CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow$

d) $C_6H_5–COOH + CH_3–CH_2OH \rightarrow$ $+ H_2O$

e) $CH_3–C(CH_3)=CH_2 + HCl \rightarrow$

(Canarias 2010)

a) La reacción propuesta es de sustitución:

$$CH_3–CH_2–CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{luz} CH_3–CH_2–CH_2Cl + HCl$$

b) La reacción propuesta es de eliminación:

$$CH_3–CHOH–CH_3 + calor \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3–CH=CH_2 + H_2O$$

c) La reacción propuesta es de adición:

$$CH_3–CH_2–CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3–CH_2–CHBr–CH_2Br$$

d) La reacción propuesta es de eliminación:

$$C_6H_5\text{–}COOH + CH_3\text{–}CH_2OH \rightarrow C_6H_5\text{–}COOCH_2\text{–}CH_3 + H_2O$$

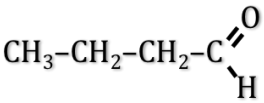
e) La reacción propuesta es de adición:

$$CH_3\text{–}C(CH_3)\text{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3\text{–}Cl(CH_3)\text{=}CH_3$$

15.15. Proponga una posible estructura para los siguientes compuestos:
a) C_4H_8O (aldehído)
b) C_5H_8O (aldehído)
c) $C_6H_{10}O$ (cetona cíclica)

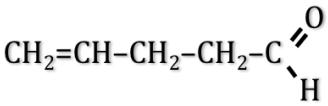
(Canarias 2010)

a) La estructura de un aldehído de fórmula molecular C_4H_8O podría ser:



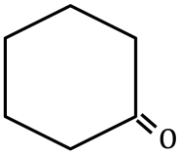
butanal

b) La estructura de un aldehído de fórmula molecular C_5H_8O podría ser:



4-pentenal

c) La estructura de una cetona cíclica de fórmula molecular $C_6H_{10}O$ podría ser:

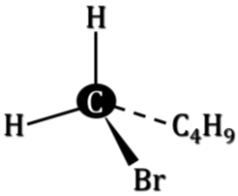


ciclohexanona

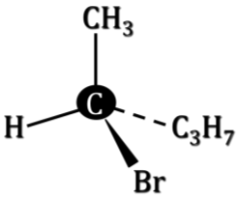
15.16. Indique todos los posibles isómeros estructurales que corresponden a la fórmula molecular $C_5H_{11}Br$. ¿Cuál/es de ellos presentan isomería óptica?

(Canarias 2010)

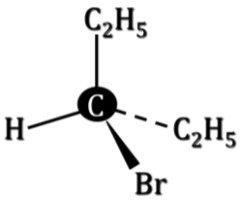
Los compuestos, no cíclicos, que se corresponden con la fórmula molecular $C_5H_{11}Br$ son derivados halogenados de un alcano y los posibles isómeros son de posición. Presentarán isomería óptica aquellos que presenten un carbono asimétrico:



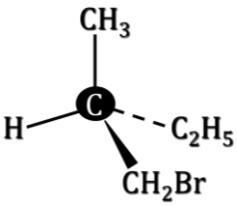
1-bromopentano



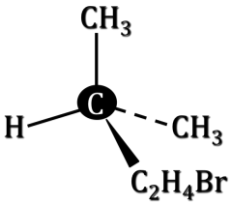
2-bromopentano (isomería óptica)



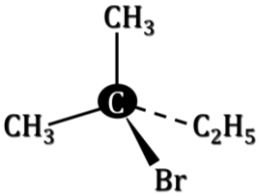
3-bromopentano



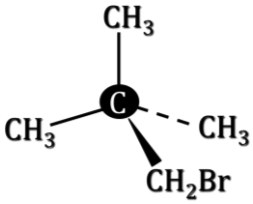
1-bromo-2-metilbutano (isomería óptica)



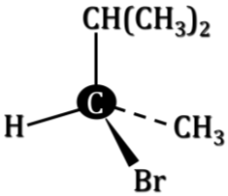
1-bromo-3-metilbutano



2-bromo-2-metilbutano



1-bromo-2,2-dimetil-propano

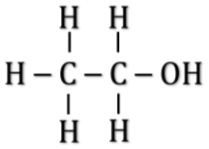


2-bromo-3-metilbutano (isomería óptica)

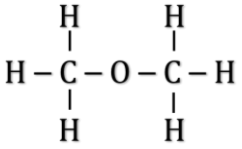
15.17. Indique dos posibles estructuras para la fórmula C_2H_6O y nómbrelas. ¿Cuál de ellas presentará un punto de ebullición más elevado?

(Canarias 2011)

Los compuestos que se corresponden con la fórmula molecular C_2H_6O son derivados oxigenados de un alcano y los posibles isómeros son un alcohol y un éter:



Etanol o
alcohol etílico



Metoximetano o
dimetiléter

El punto de ebullición de una sustancia depende del tipo de fuerzas intermoleculares existentes en la misma, es decir de la intensidad con que se atraigan sus moléculas. Este será más grande en las sustancias que presenten enlaces intermoleculares de hidrógeno, más pequeño en las que presenten enlaces dipolo-dipolo, y más pequeño aún, en las que presenten fuerzas de dispersión de London.

▪ El enlace dipolo-dipolo se da entre moléculas polares que no puedan formar enlaces de hidrógeno. De dos las sustancias propuestas, este enlace existe en el metoximetano.

▪ El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. De las dos sustancias propuestas, este tipo de enlace es posible en el etanol.

La mayor temperatura de ebullición de ambos le corresponde al etanol.

15.18. Cuando se hace reaccionar el 2-metilbut-2-eno (2-metil-2-buteno) con el HBr se obtiene un compuesto que presenta un carbono quiral. Se pide:
a) Indique la fórmula de dicho compuesto y nómbrelo.
b) En el compuesto obtenido indique qué especies se formarán si el enlace carbono-bromo sufre:
b1) Una ruptura homolítica.
b2) Una ruptura heterolítica.

(Canarias 2012)

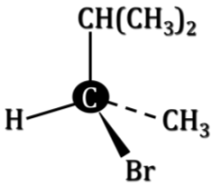
a) Los hidrocarburos insaturados dan reacciones de adición. En este caso se trata de la adición de un reactivo asimétrico que se rige por la regla de Markovnikov (1870) que dice que:

> "en la adición de un reactivo asimétrico (HX, HOH, $HOSO_3H$) a un hidrocarburo insaturado asimétrico, el fragmento más positivo (H) se une al carbono más hidrogenado".

La ecuación química de la reacción de adición muestra los dos compuestos posibles a obtener:

$$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 + HBr \rightarrow \begin{cases} CH_3-CH(CH_3)-CHBr-CH_3 \\ CH_3-CBr(CH_3)-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

Como el compuesto obtenido debe tener un carbono quiral (asimétrico) se trata del:



$CH_3-CH(CH_3)-CHBr-CH_3$
2-bromo-3-metilbutano

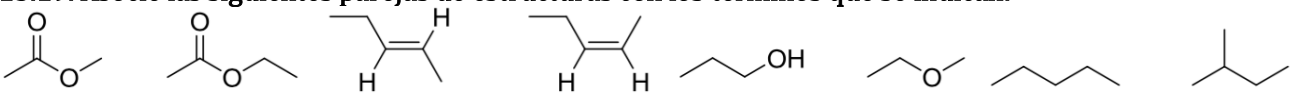
b1) Una rotura homolítica o radicalaria es aquella en la que cada átomo que forma el enlace se queda su electrón y se forman radicales libres. Las especies que se forman a partir del 2-bromo-3-metilbutano son:

$Br\bullet$ $\bullet C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$

b2) Una rotura heterolítica o iónica es aquella en la que átomo más electronegativo que forma el enlace se queda con el par de electrones y se forman iones. Las especies que se forman a partir del 2-bromo-3-metilbutano son:

Br^- $^+C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$

15.19. Asocie las siguientes parejas de estructuras con los términos que se indican:

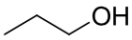


I II III IV

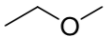
a) Isómeros de función
b) Ésteres
c) Isómeros geométricos
d) Isómeros de cadena

(País Vasco 2012)

a) Los isómeros de función corresponden a la pareja de compuestos del bloque III que contienen ambos el grupo funcional oxi (–O–):

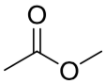


1-propanol (alcohol)

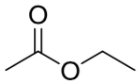


metoxietano (éter)

b) Los ésteres corresponden a la pareja de compuestos del bloque I que contienen ambos el grupo funcional acilo (–COO–):

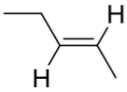


acetato de metilo

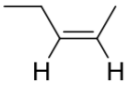


acetato de etilo

c) Los isómeros geométricos corresponden a la pareja de compuestos del bloque II que tienen un enlace doble entre átomos de carbono y dos sustituyentes idénticos unidos a ellos:



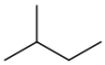
trans-2-penteno



cis-2-penteno

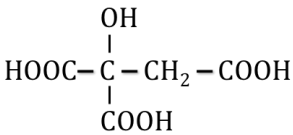
d) Los isómeros de cadena corresponden a la pareja de compuestos del bloque IV:

pentano

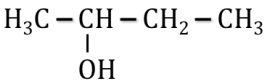


metilbutano

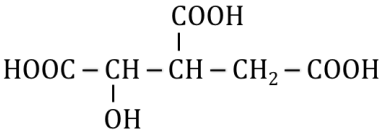
15.20. Indique cuál de las siguientes moléculas presenta carbono quiral (señálelo con *):



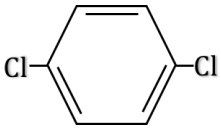
a)



b)



c)

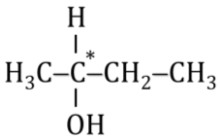


d)

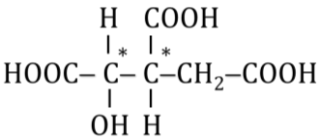
(Canarias 2013)

Un carbono quiral es aquel que tiene cuatro sustituyentes diferentes.

Se encuentra presente en las moléculas:



b)



c)

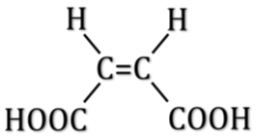
Las moléculas a) y d) no presentan carbonos quirales.

15.21. Indique cuáles de los compuestos que se indican a continuación presentan isomería geométrica (cis-trans):
a)COOH–CH=CH–COOH
b) CH_2=CH–COOH
c) CHBr=CH–CH_3
d) CH_2=CH–C(CH_2)$_3$–CH_3
e) CH_2=C(CH_3)–COOH

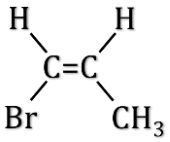
(Canarias 2013)

Para que una sustancia tenga isomería geométrica debe tener un doble enlace y el mismo átomo o radical unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace. De acuerdo con esto, los compuestos a) y c) presentan isomería geométrica:

a)

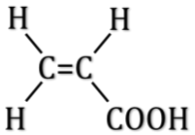


c)

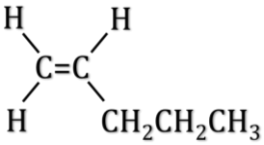


Los compuestos b), d) y e) no presentan isomería geométrica.

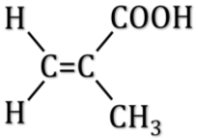
b)



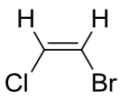
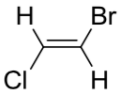
d)



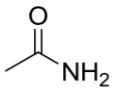
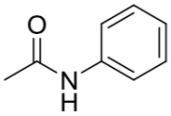
e)



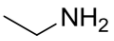
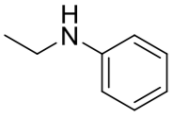
15.22. Asocie las siguientes parejas de estructuras con los términos que se indican:

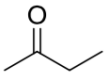
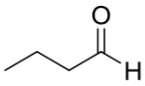
I

II

III

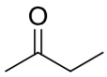



IV

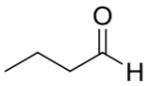
a) Isómeros de función
b) Aminas
c) Isómeros geométricos
d) Amidas

(País Vasco 2013)

a) Los isómeros de función corresponden a la pareja de compuestos del bloque IV que contienen ambos el grupo funcional carbonilo (C=O):

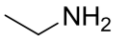


butanona (cetona)

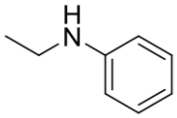


butanal (aldehído)

b) Las aminas corresponden a la pareja de compuestos del bloque III que contienen ambos el grupo funcional amino (–NH_2):

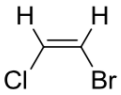


etilamina

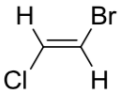


etilfenilamina

c) Los isómeros geométricos corresponden a la pareja de compuestos del bloque I que tienen un enlace doble entre átomos de carbono y dos sustituyentes idénticos unidos a ellos:

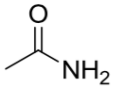


cis-2-bromo-3-clorobuteno

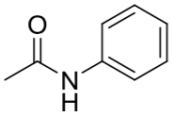


trans-2-bromo-3-clorobuteno

d) Las amidas corresponden a la pareja de compuestos del bloque II que contienen ambos el grupo funcional amida (–CO–NH_2):

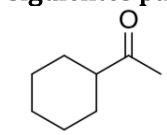


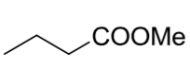
etanamida

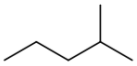
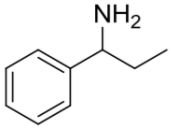


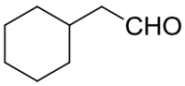
N-feniletanamida

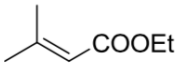
15.23. Asocie las siguientes parejas de estructuras con los términos que se indican:

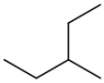
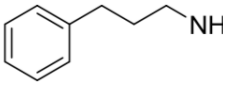








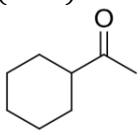



I II III IV

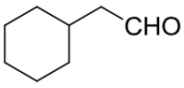
A) Isómeros de función
B) Ésteres
C) Isómeros posición
D) Isómeros de cadena

(País Vasco 2014)

A) Los isómeros de función corresponden a la pareja de compuestos del bloque I que contienen ambos el grupo funcional carbonilo (C=O):

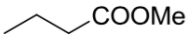


ciclohexilmetilcetona (cetona)

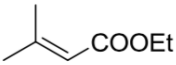


ciclohexanoacetaldehído (aldehído)

B) Los ésteres corresponden a la pareja de compuestos del bloque II que contienen ambos el grupo funcional acilo (–COO–):

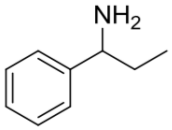


butanoato de metilo

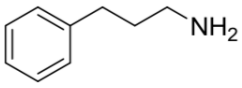


3-metil-2-butenoato de etilo.

C) Los isómeros de posición corresponden a la pareja de compuestos del bloque IV que son dos aminas aromáticas que cambian la posición del grupo amino:

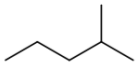


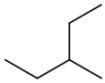
3-fenilpropanamina



1-fenilpropilamina

D) Los isómeros de cadena corresponden a la pareja de compuestos del bloque III:


2-metilpentano


2-etilbutano

16. QUÍMICA NUCLEAR

16.1. La serie de desintegración radiactiva del $^{235}_{92}U$ termina en el isótopo $^{207}_{82}Pb$. ¿Cuántas partículas alfa (α) y beta (β) se emitirán?
(Datos. Partícula α = $^{4}_{2}He$, partícula β = $^{0}_{-1}e$)

(Galicia 1999)

En la serie radiactiva $^{235}_{92}U \rightarrow {}^{207}_{82}Pb$ se produce una disminución de los números másico y atómico del uranio:

- Número másico → (235 – 207) = 28 unidades
- Número atómico → (92 – 82) = 10 unidades

De acuerdo con la ley de los desplazamientos radiactivos propuesta por Soddy y Fajans (1913):

1) Un núcleo al emitir una partícula alfa se convierte en otro diferente con 4 unidades menos de número másico y 2 unidades menos de número atómico.

2) Un núcleo al emitir una partícula beta se convierte en otro diferente con el mismo número másico y 1 unidad más de número atómico.

De acuerdo con estas reglas, se observa que el número másico solo desciende al emitirse partículas alfa. Por tanto, al descender el número másico en 28 unidades, el número de partículas alfa emitidas es:

$$28 \text{ unidades de A} \cdot \frac{1 \text{ partícula } \alpha}{4 \text{ unidades de A}} = 7 \text{ partículas } \alpha$$

Al emitirse 7 partículas alfa el número atómico desciende en 14 unidades pero como en el proceso global solo puede descender 10 unidades, el número de partículas beta emitidas es:

$$(14 - 10) \text{ unidades de Z} \cdot \frac{1 \text{ partícula } \beta}{1 \text{ unidad de Z}} = 4 \text{ partículas } \beta$$

La reacción nuclear completa es:

$$^{235}_{92}U \rightarrow {}^{207}_{82}Pb + 7\ {}^{4}_{2}He + 4\ {}^{0}_{-1}e$$

16.2. Se ha obtenido una muestra de un recipiente de madera en un yacimiento arqueológico del sureste asiático, y se ha determinado que el contenido en isótopo 14 del carbono de dicha madera es el 69,57 % del que existe en la madera de los árboles actuales. También se ha obtenido una muestra de carbón vegetal en el mismo yacimiento, contenida en el recipiente anterior y cuya concentración en carbono es del 82,5 % en peso. En dicho carbón vegetal, el contenido en isótopo 14 del carbono es de solo el 68,90 % del correspondiente a los árboles actuales.
La pólvora negra es un antiguo producto pirotécnico en el que el oxígeno es aportado por una sustancia oxidante, sin intervención del oxígeno del aire. Ello permite que su combustión se pueda producir en espacios confinados y que aporte efectos de luz y sonido y altas presiones. Existen numerosos indicios que hacen suponer que la pólvora negra era conocida desde hace varios milenios. Por tanto, se estima que el carbón vegetal encontrado en el recipiente se almacenaba para proceder a la fabricación de la pólvora negra a partir de la mezcla con otros materiales encontrados en el mismo yacimiento: azufre nativo con 95 % de riqueza en peso, y nitrato de potasio natural 85 % de riqueza en peso.
Se pide responder a las siguientes preguntas:
a) ¿Cuánto tiempo pasó desde la producción del carbón vegetal hasta su introducción en el recipiente de madera?
b) Si el carbón vegetal encontrado se hubiera utilizado para fabricar pólvora negra con mezcla con los otros materiales del yacimiento, ajuste la reacción química de la combustión de la pólvora negra, considerando que el azufre se transforma en sulfato de potasio, que el carbono se transforma en carbonato de potasio y dióxido de carbono.
c) En base a la ecuación ajustada, determine los porcentajes (en peso) de cada componente de la mezcla (carbón vegetal, azufre y nitrato de potasio) para obtener una pólvora negra de la máxima eficiencia.
d) Explique cuáles son las principales aproximaciones, suposiciones y simplificaciones que ha considerado para obtener las respuestas a), b) y c).
(Dato. Tiempo de semidesintegración del isótopo 14 del carbono = 5.730 años).

(País Vasco 2015)

a) La ecuación que permite calcular la cantidad de isótopo que queda al cabo de un cierto tiempo es:

$$\ln\frac{A}{A_0} = -\lambda t$$

La relación existente entre la constante radiactiva y la vida media viene dado por la expresión:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{½}}$$

El valor de la constante radiactiva es:

$$\lambda = \frac{0{,}693}{5.730 \text{ años}} = 1{,}21 \cdot 10^{-4} \text{ año}^{-1}$$

▪ La edad del recipiente de madera es:

$$t = -\frac{\ln\frac{69{,}67}{100}}{1{,}21 \cdot 10^{-4} \text{ año}^{-1}} = 2.999 \text{ años}$$

▪ La edad del carbón vegetal es:

$$t = -\frac{\ln\frac{68{,}90}{100}}{1{,}21 \cdot 10^{-4} \text{ año}^{-1}} = 3.079 \text{ años}$$

El tiempo transcurrido desde la producción del carbón hasta su introducción en el recipiente de madera es:

$$\Delta t = (3.079 - 2.999) \text{ años} = 80 \text{ años}$$

b-d) Considerando que la reacción de explosión de la pólvora negra es una reacción de oxidación-reducción en la que el nitrato de potasio, KNO_3, es la especie oxidante, es necesario suponer que el producto de reducción del mismo es el dinitrógeno, N_2.

Aplicando el método de ajuste de ecuaciones químicas de los coeficientes numéricos, la ecuación química ajustada correspondiente a la explosión de la pólvora negra puede tener infinidad de posibilidades:

$$(6x - 2)\ C + (3 - 4x)\ S + 2\ KNO_3 \rightarrow 2x\ CO_2 + (4x - 2)\ K_2CO_3 + (3 - 4x)\ K_2SO_4 + N_2$$

donde x varía entre 0,50 (no se forma K_2CO_3) y 0,75 (no se consume S y da un coeficiente negativo para (K_2CO_3).

Algunas de ellas son:

($x = 0{,}50$) $C(s) + S(s) + 2\ KNO_3(s) \rightarrow CO_2(g) + K_2SO_4(s) + N_2(g)$

($x = 0{,}55$) $13\ C(s) + 8\ S(s) + 20\ KNO_3(s) \rightarrow 11\ CO_2(g) + 2\ K_2CO_3(s) + 8\ K_2SO_4(s) + 10\ N_2(g)$

($x = 0{,}60$) $8\ C(s) + 3\ S(s) + 10\ KNO_3(s) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 2\ K_2CO_3(s) + 3\ K_2SO_4(s) + 5\ N_2(g)$

($x = 0{,}65$) $19\ C(s) + 4\ S(s) + 20\ KNO_3(s) \rightarrow 13\ CO_2(g) + 6\ K_2CO_3(s) + 4\ K_2SO_4(s) + 10\ N_2(g)$

($x = 0{,}70$) $11\ C(s) + S(s) + 10\ KNO_3(s) \rightarrow 7\ CO_2(g) + 4\ K_2CO_3(s) + K_2SO_4(s) + 5\ N_2(g)$

Sin embargo, la que suele aparecer en la bibliografía es:

$$8\ C(s) + 3\ S(s) + 10\ KNO_3(s) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 2\ K_2CO_3(s) + 3\ K_2SO_4(s) + 5\ N_2(g)$$

c) En base a esta última ecuación química, la composición en masa de la pólvora negra es:

$$\left.\begin{aligned} 8\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} &= 96{,}0\ \text{g C} \\ 3\ \text{mol S} \cdot \frac{32{,}1\ \text{g S}}{1\ \text{mol S}} &= 96{,}3\ \text{g S} \\ 10\ \text{mol KNO}_3 \cdot \frac{101{,}1\ \text{g KNO}_3}{1\ \text{mol KNO}_3} &= 1\ 011\ \text{g KNO}_3 \end{aligned}\right\} \rightarrow\ 1{,}20 \cdot 10^3\ \text{g pólvora}$$

Los porcentajes de las tres sustancias son:

$$\frac{96{,}0\ \text{g C}}{1{,}20 \cdot 10^3\ \text{g pólvora}} \cdot 100 = 8{,}00\ \%\ \text{C}$$

$$\frac{96{,}3\ \text{g S}}{1{,}20 \cdot 10^3\ \text{g pólvora}} \cdot 100 = 8{,}00\ \%\ \text{S}$$

$$\frac{1\ 011\ \text{g KNO}_3}{1{,}20 \cdot 10^3\ \text{g pólvora}} \cdot 100 = 84{,}2\ \%\ \text{KNO}_3$$