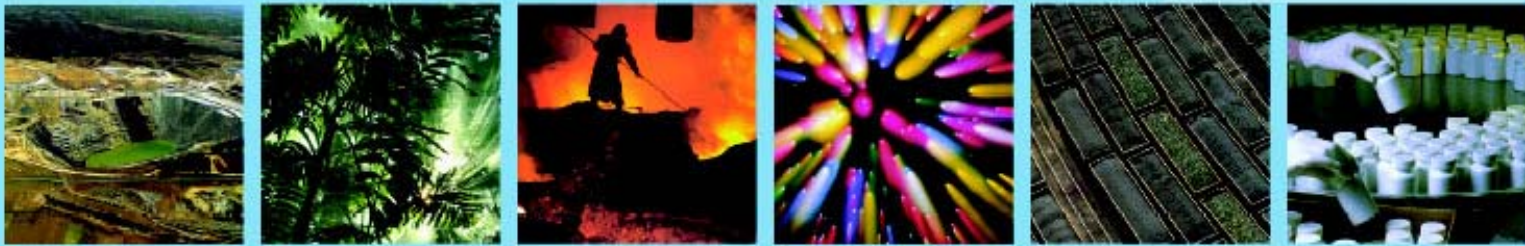


BACHARELATO

Química



EXERCICIOS RESOLTOS

QUÍMICA

Segundo Curso de Bacharelato

Manuela Domínguez Real

1ª Edición

Setembro 2003

© **2003**

Manuela Domínguez Real

© **2003**



Baía Edicións
Polígono de Pocomaco, 2ª Avda.
Parcela G18 – Nave posterior
15190 A Coruña
comercial@baiaeditions.com
www.baiaeditions.com

Edita

Baía Edicións

**Deseño e
maquetación dixital**

Baía Edicións, Xosé M. Taboada Suárez

ISBN:

84 – 96128 – 29 – 6

D. LEGAL:

C – 1867 - 2003

Reservados todos os dereitos. Ningunha parte deste CD-ROM pode ser reproducida ou almacenada nun sistema de informática ou transmitida de calquera forma por calquera medio, xa sexa electrónico, mecánico, fotocopia, gravación ou outros métodos sen previo aviso e expreso permiso da editorial.

TEMA 0: CÁLCULOS NUMÉRICOS ELEMENTAIS EN QUÍMICA

1. Calcula a masa atómica media do níquel sabendo que existen 5 isótopos distintos cos datos que podes ver na seguinte táboa:

Isótopo	⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni	⁶¹ Ni	⁶² Ni	⁶⁴ Ni
Masa	57,9353	59,9332	60,9310	61,9283	63,9280
% de abundancia	68,274	26,095	1,134	3,593	0,904

Resolución:

Para calcular a masa media, multiplícase a masa atómica de cada un dos isótopos pola súa porcentaxe de abundancia e súmanse estes valores, dividindo entre 100 se empregamos tantos por cento:

$$\text{Masa atómica media do níquel} = A_r(\text{Ni}) = \frac{\sum_i A_i \cdot \% \text{ de abundancia}}{100}$$

$$A_r(\text{Ni}) = \frac{57,9353 \cdot 68,274 + 59,9332 \cdot 26,095 + 60,9310 \cdot 1,134 + 61,9283 \cdot 3,593 + 63,9280 \cdot 0,904}{100}$$

$$A_r(\text{Ni}) = \frac{3955,5 + 1560,0 + 69,10 + 222,5 + 57,8}{100} = \frac{5868,9}{100} = 58,689$$

$$A_r(\text{Ni}) = 58,689$$

2. Expresa en moles: a) 2 g de auga. b) 44,8 l de helio en c.n. c) 7,0 g de osíxeno gas. d) 196 g de ácido sulfúrico. e) 300 g de permanganato de potasio. f) 10^{25} átomos de ferro.

Resolución:

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

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

b) Sabemos que 1 mol dun gas ideal en condicións normais ocupa 22,4 litros:

$$44,8 \text{ l de He} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ l}} = 2 \text{ mol He}$$

$$\text{c) } M_r(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32$$

$$7,0 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de O}_2}{32 \text{ g de O}_2} = 0,22 \text{ mol O}_2$$

$$\text{d) } M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98$$

$$196 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{e) } M_r(\text{KMnO}_4) = 39 + 55 + 16 \cdot 4 = 158$$

$$300 \text{ g KMnO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de KMnO}_4}{158 \text{ g de KMnO}_4} = 1,90 \text{ mol KMnO}_4$$

$$f) 10^{25} \text{ átomos de Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol de Fe}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de Fe}} = \mathbf{16,6 \text{ mol Fe}}$$

3. Calcula o número de moléculas e o número de átomos de hidróxeno que hai en 2,0 mg de butano.

Resolución:

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

$$2,0 \text{ mg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g de C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ mol de C}_4\text{H}_{10}} = \mathbf{2,1 \cdot 10^{19} \text{ moléculas C}_4\text{H}_{10}}$$

$$2,1 \cdot 10^{19} \text{ moléculas de C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{10 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula de C}_4\text{H}_{10}} = \mathbf{2,1 \cdot 10^{20} \text{ átomos de H}}$$

4. Calcula o número de moléculas contido en 10 ml de auga pura a 4 °C. (Selectividade COU. Set-96)*

Resolución:

Á temperatura de 4 °C a densidade da auga é 1 g/ml. Facendo as correspondentes transformacións:

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

$$10 \text{ ml de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ g de H}_2\text{O}}{1 \text{ ml de H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = \mathbf{3,4 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de auga}}$$

5. Calcula cál dos seguintes compostos ten maior porcentaxe de carbono: CO, CO₂ e CaCO₃.

Resolución:

A partir da fórmula do composto e dos valores das masas atómicas dos elementos que o compoñen, podemos calcular a porcentaxe en peso de cada elemento nese composto. Este tipo de cálculo é un sinxelo cálculo de porcentaxe:

$$\% \text{ de X} = \frac{n^\circ \text{ de átomos de X} \cdot A_r}{M_r} \cdot 100$$

$$M_r(\text{CO}) = 12 + 16 = 28$$

$$\% \text{ de C} = \frac{1 \cdot 12}{28} \cdot 100 = 43\%$$

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

$$\% \text{ de C} = \frac{1 \cdot 12}{44} \cdot 100 = 27\%$$

$$M_r(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100$$

$$\% \text{ de C} = \frac{1 \cdot 12}{100} \cdot 100 = 12\%$$

O composto que ten maior porcentaxe de carbono é o CO.

6. Certo hidrocarburo contén un 85,5% de carbono. Sabendo que 8,8 g deste, en estado gasoso, ocupan un volume de 3,3 litros, medidos a 50 °C e 1 atm, calcula: a) A súa fórmula máis sinxela (empírica). b) A súa fórmula molecular. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

a) En 100 g do hidrocarburo dado hai 85,5 g de carbono; o resto é hidróxeno (14,5 g). Se convertemos estes datos en moles e buscamos a relación entre moles obtemos a fórmula empírica do hidrocarburo:

* Cuestión formulada nun exercicio de tres preguntas.

$$85,5 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} = 7,13 \text{ mol de C}$$

$$14,5 \text{ g de H} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}}{1 \text{ g de H}} = 14,5 \text{ mol de H}$$

$$\text{Dividindo entre o máis pequeno destes números: } \frac{14,5 \text{ mol de H}}{7,13 \text{ mol de C}} = 2$$

Obsérvase que hai o dobre de moles de carbono que de hidróxeno, entón a fórmula empírica é **CH₂**.

b) Para obter a fórmula molecular necesitamos coñecer a súa masa molecular, que podemos calcular se se ten en conta que é un gas e se supón un comportamento ideal.

Se na fórmula: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ substituímos o número de moles pola masa en gramos divida entre a masa molecular (m/M_r), a única variable descoñecida será a masa molecular, que calcularemos substituíndo os datos coñecidos nas unidades axeitadas:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot 3,3 = \frac{8,8}{M_r} \cdot 0,082 \cdot 323$$

$$M_r = 71$$

A fórmula molecular é un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa calculada:

$$M_r(\text{CH}_2) \cdot n = M_r$$

$$(12 + 2) \cdot n = 71$$

$$n = 5$$

A fórmula molecular contén cinco veces á empírica. A fórmula molecular do hidrocarburo é **C₅H₁₀**.

7. Unha substancia orgánica contén só carbono, hidróxeno e osíxeno. A 250 °C e 750 mmHg, 1,65 gramos da dita substancia en forma de vapor ocupan 629 ml. A súa análise elemental é a seguinte: 63,1% de C e 8,7% de H. Calcula a súa fórmula molecular. (Selectividade COU. Xuñ-94)

Resolución:

En 100 g de composto hai 63,1 g de C, 8,7 g de H e o resto é osíxeno (28,2 g). Comezaremos por calcular a fórmula empírica convertendo a moles estas cantidades e buscando a relación entre moles:

$$63,1 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} = 5,26 \text{ mol de C}$$

$$8,7 \text{ g de H} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}}{1 \text{ g de H}} = 8,7 \text{ mol de H}$$

$$28,2 \text{ g de O} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}}{16 \text{ g de O}} = 1,76 \text{ mol de O}$$

$$\text{Dividimos entre o máis pequeno deles: } \frac{5,26 \text{ mol de C}}{1,76 \text{ mol de O}} = 3 \quad \frac{8,7 \text{ mol de H}}{1,76 \text{ mol de O}} = 5$$

Obsérvase que hai tres veces máis moles de carbono que de osíxeno e cinco veces máis moles de hidróxeno que de osíxeno, entón a fórmula empírica é **C₃H₅O**.

Para obter a fórmula molecular necesitamos coñecer a súa masa molecular, que podemos calcular se se ten en conta que é un gas e se supón un comportamento ideal.

Se na fórmula: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ substituímos o número de moles pola masa en gramos divida entre a masa molecular (m/M_r), a única variable descoñecida será a masa molecular, que calcularemos substituíndo os datos coñecidos nas unidades axeitadas:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{750}{760} \cdot 0,629 = \frac{1,65}{M_r} \cdot 0,082 \cdot 523$$

$$M_r = 114$$

A fórmula molecular é un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa calculada:

$$M_r(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}) \cdot n = M_r$$

$$(36 + 5 + 16) \cdot n = 114$$

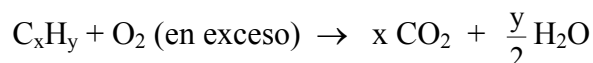
$$n = 2$$

A fórmula molecular contén dúas veces á empírica. A fórmula molecular do composto é $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

8. A combustión de 6,26 g dun hidrocarburo (só contén C e H) produciu 18,36 g de dióxido de carbono e 11,27 g de auga. Por outra parte, comprobouse que eses 6,26 g ocupan un volume de 4,67 litros en condicións normais. Acha as fórmulas empírica e molecular do dito hidrocarburo. (Selectividade COU. Set-98)

Resolución:

Neste caso non temos as cantidades de carbono e hidróxeno que hai nunha cantidade dada do hidrocarburo, pero podemos calculalas a partir das cantidades dos produtos que resultan da súa combustión. A combustión dun hidrocarburo dá lugar á formación de dióxido de carbono e auga.



Cando remata a combustión, todo o carbono que había no hidrocarburo atópase no CO_2 e todo o hidróxeno na auga. Calcularemos os moles destes elementos que hai nos produtos da combustión, que son os que había no hidrocarburo, e observando a relación entre estes moles obteremos a fórmula empírica:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

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

$$18,36 \text{ g de CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{44 \text{ g de CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de CO}_2} = 0,417 \text{ mol de C}$$

$$11,27 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ mol de H}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = 1,25 \text{ mol de H}$$

$$\text{Dividimos entre o máis pequeno deles: } \frac{1,25 \text{ mol de H}}{0,417 \text{ mol de C}} = 3$$

Obsérvase que hai o triple de moles de carbono que de hidróxeno, entón a fórmula empírica é CH_3 .

Para obter a fórmula molecular necesitamos coñecer a súa masa molecular, que podemos calcular se se ten en conta que é un gas e se supón un comportamento ideal.

Se na fórmula: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ substituímos o número de moles pola masa en gramos divida entre a masa molecular (m/M_r), a única variable descoñecida será a masa molecular, que calcularemos substituíndo os datos coñecidos nas unidades axeitadas:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot 4,67 = \frac{6,26}{M_r} \cdot 0,082 \cdot 273$$

$$M_r = 30$$

A fórmula molecular é un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa calculada:

$$M_r(\text{CH}_3) \cdot n = M_r$$

$$(12 + 3) \cdot n = 30$$

$$n = 2$$

A fórmula molecular contén dúas veces á empírica. A fórmula molecular do hidrocarburo é C_2H_6 .

- 9. Na combustión de 2,37 g de carbono fórmanse 8,69 g dun óxido gasoso deste elemento. Un litro deste óxido pesa 1,98 g, medidos a 1 atm de presión e a 273 K de temperatura. Supoñendo que se comporta como un gas ideal, obtén: a) a fórmula empírica; b) a fórmula molecular. (Selectividade COU. Xuñ-00)**

Resolución:

Neste caso sabemos que cando arde (reacciona con osíxeno) unha certa cantidade de carbono (2,37 g) produce 8,69 g de un óxido. O óxido formado contén todo o carbono que tiñamos nun principio mais unha certa cantidade de osíxeno que podemos coñecer restándolle a masa de carbono á masa de óxido:

8,69 g de óxido – 2,37 g de C = 6,32 g de O hai no composto formado.

Xa coñecemos as cantidades dos elementos que forman o composto, que nos permitirán obter a súa fórmula empírica. Termos que convertilas a moles e buscar a relación entre moles:

$$2,37 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} = 0,198 \text{ mol de C}$$

$$6,32 \text{ g de O} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}}{16 \text{ g de O}} = 0,395 \text{ mol de O}$$

$$\text{Dividindo entre o máis pequeno: } \frac{0,395 \text{ mol de O}}{0,198 \text{ mol de C}} = 2$$

Obsérvase que hai o dobre de moles de osíxeno que de carbono, entón a fórmula empírica é CO_2 .

Para obter a fórmula molecular necesitamos coñecer a súa masa molecular, que podemos calcular se se ten en conta que o óxido é un gas e se supón un comportamento ideal.

Se na fórmula: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ substituímos o número de moles pola masa en gramos divida entre a masa molecular (m/M_r), a única variable descoñecida será a masa molecular, que calcularemos substituíndo os datos coñecidos nas unidades axeitadas:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot 1 = \frac{1,98}{M_r} \cdot 0,082 \cdot 273$$

$$M_r = 44$$

A fórmula molecular é un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa calculada:

$$M_r(\text{CO}_2) \cdot n = M_r$$

$$(12 + 32) \cdot n = 44$$

$$n = 1$$

A fórmula molecular coincide coa empírica. A fórmula molecular do óxido é CO_2 .

- 10. A análise da nicotina deu como resultado un 74% de carbono, 8,7% de hidróxeno e 17,3% de nitróxeno. Pídese: a) Fórmula empírica. b) Fórmula molecular, se a súa masa molecular é 162.**

Resolución:

a) Segundo os datos do exercicio, en 100 g de nicotina hai 74 g de carbono, 8,7 g de hidróxeno e 17,3 g de nitróxeno. Se convertemos estes datos en moles e buscamos a relación entre moles, obteremos a fórmula empírica da nicotina:

$$74 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} = 6,17 \text{ mol de C}$$

$$8,7 \text{ g de H} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}}{1 \text{ g de H}} = 8,7 \text{ mol de H}$$

$$17,3 \text{ g de N} \cdot \frac{1 \text{ mol de N}}{14 \text{ g de N}} = 1,23 \text{ mol de N}$$

$$\text{Dividimos entre o número de moles máis pequeno: } \frac{6,17 \text{ mol de C}}{1,23 \text{ mol de N}} = 5 \quad \frac{8,7 \text{ mol de H}}{1,23 \text{ mol de N}} = 7$$

Obsérvase que hai cinco veces máis moles de carbono que de nitróxeno e sete veces máis moles de hidróxeno que de nitróxeno, entón a fórmula empírica é **C₅H₇N**.

b) Pódese calcular facilmente a fórmula molecular da nicotina, xa que temos como dato a súa masa molecular. A fórmula molecular ten que ser un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa que coñecemos:

$$M_r(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}) \cdot n = M_r$$

$$(12 \cdot 5 + 7 \cdot 1 + 14) \cdot n = 162$$

$$81 \cdot n = 162$$

$$n = 2$$

A fórmula molecular contén dúas veces á empírica, será: **C₁₀H₁₄N₂**.

11. Un aminoácido contén C, H, O e N. Nun experimento, a combustión completa de 2,175 g dese aminoácido deu 3,94 g de CO₂ e 1,89 g de H₂O. Nun experimento distinto, 1,873 g de aminoácido produciron 0,436 g de NH₃. Calcula a fórmula empírica do aminoácido e a súa fórmula molecular, se a masa molecular aproximada é 150.

Resolución:

Os datos dos produtos obtidos nas experiencias que se citan, permítenos coñecer os moles de cada elemento que hai nunha certa cantidade de aminoácido. Se observamos a relación entre estes moles, obteremos a fórmula empírica.

Na combustión (reacción con osíxeno) de 2,175 g de aminoácido obtemos CO₂, no que se atopa o carbono que había no aminoácido antes de queimalo, e H₂O, que contén o hidróxeno que había no aminoácido. Comecemos por calcular os gramos de C e H que había nos 2,175 g de aminoácido:

$$3,94 \text{ g de CO}_2 \cdot \frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de CO}_2} = 1,074 \text{ g de C}$$

$$1,89 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ g de H}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} = 0,2100 \text{ g de H}$$

No outro experimento realizado, 1,873 g de aminoácido producen unha certa cantidade de amoníaco, que contén o nitróxeno que había no aminoácido antes do experimento.

$$0,436 \text{ g de NH}_3 \cdot \frac{14 \text{ g de N}}{17 \text{ g de NH}_3} = 0,3590 \text{ g de N}$$

Sabemos que en 1,873 g de aminoácido hai 0,359 g de nitróxeno, dato que nos permite calcular a cantidade de nitróxeno que hai en 2,175 g¹:

$$\frac{0,3590 \text{ g de N}}{1,873 \text{ g de aminoácido}} \cdot 2,175 \text{ g de aminoácido} = 0,4169 \text{ g de N}$$

Coñecidas as cantidades de C, H e N que hai en 2,175 g de aminoácido podemos calcular a cantidade de osíxeno:

$$2,175 \text{ g de aminoácido} - 1,074 \text{ g de C} - 0,2100 \text{ g de H} - 0,4169 \text{ g de N} = 0,4741 \text{ g de O}$$

¹ Tamén se poderían calcular as porcentaxes de cada elemento no aminoácido.

Convertendo estas cantidades a moles:

$$1,074 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} = 0,0895 \text{ mol de C}$$

$$0,2100 \text{ g de H} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}}{1 \text{ g de H}} = 0,2100 \text{ mol de H}$$

$$0,4169 \text{ g de N} \cdot \frac{1 \text{ mol de N}}{14 \text{ g de N}} = 0,02978 \text{ mol de N}$$

$$0,4741 \text{ g de O} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}}{16 \text{ g de O}} = 0,02963 \text{ mol de O}$$

A relación entre moles obtense dividindo entre o menor destes números:

$$\frac{0,0895 \text{ mol de C}}{0,02963 \text{ mol de O}} = 3 \quad \frac{0,21 \text{ mol de H}}{0,02963 \text{ mol de O}} = 7 \quad \frac{0,02978 \text{ mol de N}}{0,02963 \text{ mol de O}} = 1$$

A fórmula empírica do aminoácido é **C₃H₇NO**.

Dado que coñecemos a masa molecular do aminoácido, podemos determinar cantas veces a fórmula molecular contén á empírica:

$$M_r(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}) \cdot n = M_r$$

$$(12 \cdot 3 + 7 \cdot 1 + 14 + 16) \cdot n = 162$$

$$73 \cdot n = 162$$

$$n = 2$$

A fórmula molecular contén dúas veces á empírica, será: **C₆H₁₄N₂O₂**.

12. A concentración en masa dunha disolución acuosa de carbonato de potasio é 389,4 g/dm³. A densidade da dita disolución é 1,298 g/cm³. Calcula: a) A composición da disolución expresada en porcentaxe en masa de soluto. b) A fracción molar de cada compoñente.

Resolución:

a) Para calcular a composición da disolución en porcentaxe en masa necesitamos coñecer a masa de soluto que hai nunha certa masa de disolución. Sabemos que hai 389,4 g de soluto en 1 dm³ de disolución, entón empregaremos a densidade para calcular a masa dun litro (1000 cm³) de disolución, co que teremos todos os datos necesarios:

$$\rho = 1,298 \text{ g/cm}^3$$

$$1000 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1,298 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 1298 \text{ g para un litro de disolución.}$$

$$\% \text{ masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \cdot 100 = \frac{389,4 \text{ g}}{1298 \text{ g}} \cdot 100 = \mathbf{30\% \text{ de K}_2\text{CO}_3}$$

b) Para calcular fracciones molares necesitamos datos das cantidades de soluto e disolvente en moles, por exemplo as cantidades que hai nun litro de disolución (1298 g):

$$\text{Masa de carbonato de potasio en 1 litro de disolución} = 389,4 \text{ g}$$

$$\text{Masa de auga en 1 litro de disolución} = 1298 \text{ g} - 389,4 \text{ g} = 908,6 \text{ g}$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 2 + 16,0 = 18,0$$

$$908,6 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g de H}_2\text{O}} = 50,5 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$M_r(\text{K}_2\text{CO}_3) = 39,1 \cdot 2 + 12,0 + 16,0 \cdot 3 = 138,2$$

$$389,4 \text{ g de K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de K}_2\text{CO}_3}{138,2 \text{ g de K}_2\text{CO}_3} = 2,818 \text{ mol de K}_2\text{CO}_3$$

$$X_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{K}_2\text{CO}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,818}{2,818 + 50,5} = \mathbf{0,053}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{K}_2\text{CO}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{50,5}{2,818 + 50,5} = \mathbf{0,947}$$

En realidade abonda calcular a fracción molar dun dos compoñentes, posto que a outra é o resto ata un (son tantos por un).

13. Calcula a masa de auga que se debe engadir a 500 g dun ácido nítrico concentrado, do 60% en masa, para obter unha disolución do 15% en masa.

Resolución:

Se engadimos auga a unha disolución, a cantidade de soluto, neste caso ácido nítrico, non varía, só o fai a cantidade de disolvente. Polo tanto, comezaremos por calcular a cantidade de ácido nítrico que temos na disolución de partida: 500 g do 60% en ácido nítrico.

$$500 \text{ g de disolución} \cdot \frac{60 \text{ g de HNO}_3}{100 \text{ g de disolución}} = 300 \text{ g de HNO}_3$$

Se chamamos m á masa de auga engadida para que a disolución sexa do 15%:

$$\% \text{ masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \cdot 100$$

$$15 = \frac{300}{500 + m} \cdot 100$$

De onde obtemos a masa de auga que hai que engadir $m = \mathbf{1500 \text{ g}}$.

14. Deséxase preparar un litro de disolución de ácido clorhídrico 1 molar a partir do produto comercial, que consiste nunha disolución do 36% en peso e 1,2 g/cc de densidade. Indica o procedemento que se debe seguir, describe o material que se debe empregar e determina o volume de ácido concentrado que se debe coller. (Selectividade COU. Set-91 e Set-94)

Resolución:

Se queremos preparar 1 litro de disolución de HCl, debemos ter no laboratorio un matraz aforado de 1 litro.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$1 = \frac{n}{1} \Rightarrow n = 1 \text{ mol de HCl}$$

Este mol de HCl que necesitamos temos que collelo no ácido comercial, que é unha disolución líquida cun 36% de HCl. Calcularemos o volume desta disolución que imos coller:

$$M_r(\text{HCl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

$$1 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{36 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,2 \text{ g de disolución}} = \mathbf{85 \text{ cm}^3}$$

Necesitamos 85 cm^3 do ácido comercial, que colleremos cunha probeta e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no matraz aforado de 1 litro e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar nun frasco a disolución obtida e etiquetala: HCl 1 M.

15. Deséxase preparar 500 ml de disolución de ácido clorhídrico 0,5 M. Para iso dispónse de ácido clorhídrico comercial do 36% en peso e de densidade 1,2 g/cc. Indica as operacións que realizarías, describindo o material que empregarías. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

Se queremos preparar 500 ml de disolución de HCl, debemos ter no laboratorio un matraz aforado de 500 ml (0,5 litros).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,5 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,25 \text{ mol de HCl}$$

Necesitamos 0,25 moles de HCl que colleremos no ácido comercial. Posto que o ácido comercial é unha disolución líquida cun 36% de HCl, calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$M_r(\text{HCl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

$$0,25 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{36 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,2 \text{ g de disolución}} = \mathbf{21 \text{ cm}^3}$$

Necesitamos 21 cm³ do ácido comercial, que colleremos cunha probeta e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no matraz aforado de 500 ml e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, empregando un contagotas cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar nun frasco a disolución obtida e etiquetala: HCl 0,5 M.

16. Explica cómo prepararías no laboratorio 100 ml de disolución 0,1 M de nitrato de calcio, se partes: a) de nitrato de calcio puro; b) dunha disolución de nitrato de calcio 2,5 M. Indica e debuxa o material que empregarías en cada caso. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

Se queremos preparar 100 ml de disolución 0,1 M de Ca(NO₃)₂, necesitamos un matraz aforado de 100 ml.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (Ca(NO}_3)_2)}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol de Ca(NO}_3)_2$$

Para preparar esta disolución necesitamos 0,01 moles de nitrato de calcio.

a) Se partimos de nitrato de calcio puro e sólido, só temos que converter os moles a gramos para saber a cantidade de composto que temos que pesar:

$$M_r(\text{Ca(NO}_3)_2) = 40 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 2 = 164$$

$$0,01 \text{ mol de Ca(NO}_3)_2 \cdot \frac{164 \text{ g de Ca(NO}_3)_2}{1 \text{ mol de Ca(NO}_3)_2} = \mathbf{1,64 \text{ g de Ca(NO}_3)_2}$$

Con axuda dunha balanza pesamos 1,64 g de nitrato de calcio, empregando un vidro de reloxo para depositar o reactivo e unha espátula para collelo. A continuación, con axuda dun frasco lavador, arrastramos o soluto con auga ata un vaso de precipitados. Engadimos máis auga (sen exceder os 100 ml finais) e axitamos cunha varinha de vidro ata que o nitrato de calcio se disolva. A continuación, botamos o contido do vaso ao matraz aforado de 100 ml e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar nun frasco a disolución obtida e etiquetala: Ca(NO₃)₂ 0,1 M.

b) Se partimos doutra disolución acuosa de nitrato de calcio, de concentración 2,5 M, debemos calcular o volume desta disolución que contén os 0,01 moles de nitrato de calcio que necesitamos:

$$0,01 \text{ mol de Ca(NO}_3)_2 \cdot \frac{1 \text{ L de disolución}}{2,5 \text{ mol de Ca(NO}_3)_2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ L de disolución} = \mathbf{4 \text{ ml de disolución}}$$

Con axuda dunha pipeta, collemos os 4 ml da disolución 2,5 M e botámoslos nun matraz aforado de 100 ml. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar nun frasco a disolución

obtida e etiquetala: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M.

17. Explica cómo prepararías no laboratorio 500 g dunha disolución do 2% en CuSO_4 , se dispós de sulfato de cobre(II) pentahidratado (sólido) de fórmula $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Indica e debuxa o material necesario. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

Coiñecemos a masa de disolución que queremos preparar e a súa porcentaxe, datos que nos permiten calcular a cantidade de soluto puro que necesitaríamos e desta cantidade podemos obter a de soluto hidratado:

$$M_r(\text{CuSO}_4) = 63,6 + 32,1 + 16 \cdot 4 = 159,7$$

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 63,6 + 32,1 + 16 \cdot 4 + 5 \cdot (1 \cdot 2 + 16) = 249,7$$

$$500 \text{ g de disolución} \cdot \frac{2 \text{ g de CuSO}_4}{100 \text{ g de disolución}} \cdot \frac{249,7 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{159,7 \text{ g de CuSO}_4} = \mathbf{16 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

O resto da disolución será auga. Como a masa total de disolución é 500 g, a masa de auga que se debe engadir ao soluto será:

$$500 \text{ g de disolución} - 16 \text{ g de soluto} = 484 \text{ g de auga}$$

Supoñendo que a densidade da auga é 1 g/ml, necesitamos engadir **484 ml de auga** ao soluto.

Debemos coller 484 ml de auga nunha probeta. Con axuda dunha balanza pesamos 16 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado, empregando un vidro de reloxo para depositalo e unha espátula para collelo. Arrastramos, co contido da probeta, o soluto cara a un vaso de precipitados e axitamos a disolución cunha varíña de vidro, ata que se disolva todo o soluto. Xa temos a disolución, que botaremos nun frasco e etiquetaremos: CuSO_4 2%.

Material empregado:

18. Describe cómo se prepararía no laboratorio unha disolución 3 M de ácido nítrico [trioxonitrato(V) de hidróxeno] se se dispón dun ácido nítrico comercial de 1,42 g/cm³ de densidade e do 69,5% de riqueza en peso. Especifica todo o material necesario e as precaucións necesarias para preparar 200 ml de tal disolución. (Selectividade COU. Xuñ-00)

Resolución:

Se queremos preparar 200 ml de disolución de HNO_3 , debemos ter no laboratorio un matraz aforado de 200 ml (0,2 litros).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HNO}_3\text{)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$3 = \frac{n}{0,2} \Rightarrow n = 0,6 \text{ mol de HNO}_3$$

Necesitamos 0,6 moles de HNO_3 que colleremos no ácido comercial. Posto que o ácido comercial é unha disolución líquida cun 69,5% de HNO_3 , calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$M_r(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 16 \cdot 3 = 63$$

$$0,6 \text{ mol de HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ g de HNO}_3}{1 \text{ mol de HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{69,5 \text{ g de HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,42 \text{ g de disolución}} = \mathbf{38 \text{ cm}^3}$$

Necesitamos 38 ml do ácido comercial, que collemos cunha probeta e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no matraz aforado de 200 ml e completamos con auga (que botamos cun frasco lavador) ata o aforo, empregando un contagotas cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HNO_3 3 M.

19. Dispoñemos de 100 ml dunha disolución de HCl 0,5 M e desexamos preparar 100 ml doutra

disolución de HCl exactamente 0,05 M. ¿Como procederías? Explicalo detalladamente, nomeando o material axeitado e a súa capacidade. (Selectividade COU. Xuñ-94)

Resolución:

Se queremos preparar 100 ml de disolución de HCl, debemos ter no laboratorio un matraz aforado de 100 ml (0,1 litros).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,05 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,005 \text{ mol de HCl}$$

Necesitamos 0,005 moles de HCl, que colleremos da disolución que temos nun principio (HCl 0,5 M). Calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$0,005 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{1 \text{ L de disolución}}{0,5 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L de disolución}} = \mathbf{10 \text{ ml de disolución 0,5 M}}$$

Necesitamos 10 ml da disolución 0,5 M, que collemos cunha pipeta (de 10 ml) e botamos no matraz aforado de 100 ml. A continuación completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HCl 0,05 M.

20. Dispoñemos de 500 ml de ácido clorhídrico 0,25 M e desexamos preparar 100 ml doutra disolución de ácido clorhídrico 0,025 M. ¿Como procederías? Explicao detalladamente, nomeando o material axeitado e a súa capacidade. (Selectividade COU. Set-95)

Resolución:

Se queremos preparar 100 ml de disolución de HCl, debemos ter no laboratorio un matraz aforado de 100 ml (0,1 litros).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,025 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,0025 \text{ mol de HCl}$$

Necesitamos 0,0025 moles de HCl, que collemos da disolución que temos nun principio (HCl 0,25 M). Calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$0,0025 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{1 \text{ L de disolución}}{0,25 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L de disolución}} = \mathbf{10 \text{ ml de disolución 0,25 M}}$$

Necesitamos 10 ml da disolución 0,25 M, que collemos cunha pipeta (de 10 ml) e botamos no matraz aforado de 100 ml. A continuación completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HCl 0,025 M.

21. Describe detalladamente o procedemento para preparar no laboratorio 200 ml de disolución de hidróxido de sodio 0,05 M a partir do produto puro. ¿Cantos moles e cantos gramos de hidróxido de sodio existirán por litro de disolución? (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:

Para preparar 200 ml de disolución 0,05 M de NaOH, necesitamos un matraz aforado de 200 ml (0,2 L).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto NaOH}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,05 = \frac{n}{0,2} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol de NaOH}$$

Para preparar esta disolución necesitamos 0,01 moles de NaOH. Como dispoñemos de NaOH puro e sólido, só temos que converter os moles a gramos para saber a cantidade de composto que temos que pesar:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$0,01 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = \mathbf{0,04 \text{ g de NaOH}}$$

Con axuda dunha balanza pesamos 0,04 g de hidróxido de sodio, empregando un vidro de reloxo para depositar o reactivo e unha espátula para collelo. A continuación, con axuda dun frasco lavador, arrastramos o hidróxido de sodio con auga ata un vaso de precipitados. Engadimos máis auga (sen exceder os 200 ml finais) e axitamos cunha variña de vidro ata que o hidróxido de sodio se disolva. A continuación, botamos o contido do vaso no matraz aforado de 200 ml e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar nun frasco a disolución obtida e etiquetala: NaOH 0,05 M.

Dado que a disolución preparada é 0,05 M (0,05 mol/l), nun litro desta disolución haberá 0,05 moles de hidróxido de sodio, que serán 2 g deste hidróxido segundo:

$$0,05 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = \mathbf{2 \text{ g de NaOH}}$$

22. a) ¿Como prepararías no laboratorio 500 ml de disolución de hidróxido de sodio 0,1 M a partir do produto puro (sólido en lentellas)? Fai os cálculos e explica o procedemento. b) ¿Cantos gramos e cantos moles de hidróxido de sodio existirán por litro de disolución? (Selectividade COU. Xuñ-98)

Resolución:

a) Queremos preparar 500 ml de disolución de NaOH 0,1 M, entón o primeiro que necesitamos é un matraz aforado de 500 ml (0,5 l).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto NaOH}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Para preparar esta disolución necesitamos 0,05 moles de NaOH. Como dispoñemos de NaOH puro e sólido, só temos que converter os moles a gramos para saber a cantidade de composto que temos que pesar:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$0,05 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = \mathbf{2 \text{ g de NaOH}}$$

Con axuda dunha balanza pesamos 2 g de hidróxido de sodio, empregando un vidro de reloxo para depositar o reactivo e unha espátula para collelo. Con axuda dun frasco lavador, arrastramos o hidróxido de sodio con auga ata un vaso de precipitados. Engadimos máis auga (sen exceder os 500 ml finais) e axitamos cunha variña de vidro ata que o hidróxido de sodio se disolva. A continuación botamos o contido do vaso ao matraz aforado de 500 ml e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos e xa temos a disolución. Para finalizar debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: NaOH 0,1 M.

b) Dado que a disolución preparada é 0,1 M (0,1 mol/l), nun litro desta disolución haberá 0,1 moles de hidróxido de sodio, que serán 4 g deste hidróxido segundo:

$$0,1 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = \mathbf{4 \text{ g de NaOH}}$$

23. Nun recipiente hai 45 g de dióxido de carbono e 60 g de nitróxeno, sendo a presión total 500

mmHg. Calcula: a) A presión parcial de cada gas. b) ¿Cantos átomos hai no recipiente? c) ¿Cal será a porcentaxe en volume de cada gas na mestura?

Resolución:

a) Un xeito de calcular a presión parcial dun gas é empregando a lei de Dalton das presións parciais:

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

Para empregar esta relación debemos calcular o número de moles de cada gas e a súa fracción molar:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

$$45 \text{ g de CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{44 \text{ g de CO}_2} = 1,0 \text{ mol de CO}_2$$

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

$$60 \text{ g de N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de N}_2}{28 \text{ g de N}_2} = 2,1 \text{ mol de N}_2$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2}} = \frac{1,0}{1,0 + 2,1} = 0,32$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2}} = \frac{2,1}{2,1 + 1,0} = 0,68^*$$

Agora é doado obter as presións parciais:

$$P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \cdot P_T = 0,32 \cdot 500 = \mathbf{160 \text{ mmHg}}$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P_T = 0,68 \cdot 500 = \mathbf{340 \text{ mmHg}}$$

b) Xa calculamos o número de moles de cada gas, número que nos permitirá calcular os átomos de cada un deles e os átomos totais:

$$1,0 \text{ mol de CO}_2 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2} \cdot \frac{3 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula de CO}_2} = 1,8 \cdot 10^{24} \text{ átomos contén o CO}_2$$

$$2,1 \text{ mol de N}_2 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de N}_2}{1 \text{ mol de N}_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula de N}_2} = 2,5 \cdot 10^{24} \text{ átomos contén o N}_2$$

$$\text{En total hai } 1,8 \cdot 10^{24} + 2,5 \cdot 10^{24} = \mathbf{4,3 \cdot 10^{24} \text{ átomos}}$$

c) A porcentaxe en volume coincide coa porcentaxe en moles, entón:

$$\% \text{ de CO}_2 = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{totales}}} \cdot 100 = \frac{1,0}{1,0 + 2,1} \cdot 100 = \mathbf{32\%}$$

$$\% \text{ de N}_2 = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{totales}}} \cdot 100 = \frac{2,1}{2,1 + 1,0} \cdot 100 = \mathbf{68\%}$$

Observa que coincide coa fracción molar expresada en porcentaxe.

24. Nun matraz de 10 litros introdúcense 2,0 g de hidróxeno, 8,4 g de nitróxeno e 4,8 g de metano; a 25 °C. Calcula: a) A fracción molar de cada gas. b) A presión parcial de cada un. c) A presión total da mestura cando se eleva a temperatura a 100 °C.

Resolución:

a) Para calcular a fracción molar dos distintos gases, o primeiro que temos que facer é converter os datos a moles:

$$M_r(\text{H}_2) = 1,0 \cdot 2 = 2,0$$

* Esta fracción molar pódese calcular restándolle a fracción molar anterior a 1. É dicir: $1 - 0,32 = 0,68$.

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

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

$$8,4 \text{ g de N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de N}_2}{28 \text{ g de N}_2} = 0,30 \text{ mol de N}_2$$

$$M_r(\text{CH}_4) = 12 + 1 \cdot 4 = 16$$

$$4,8 \text{ g de CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_4}{16 \text{ g de CH}_4} = 0,30 \text{ mol de CH}_4$$

Agora podemos calcular as fraccións molares:

$$X_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4}} = \frac{1,0}{1,0 + 0,3 + 0,3} = \mathbf{0,62}$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4}} = \frac{0,30}{1,0 + 0,3 + 0,3} = \mathbf{0,19}$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4}} = \frac{0,30}{1,0 + 0,3 + 0,3} = \mathbf{0,19}$$

b) Calcularemos as presións parciais empregando a lei de Dalton. Necesitamos calcular primeiro a presión total:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

$$P_T \cdot 10 = (1,0 + 0,3 + 0,3) \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$P_T = \mathbf{3,9 \text{ atm}}$$

Agora xa podemos calcular as presións parciais:

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = 0,62 \cdot 3,9 = \mathbf{2,4 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{N}_2} = 0,19 \cdot 3,9 = \mathbf{0,74 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{CH}_4} = 0,19 \cdot 3,9 = \mathbf{0,74 \text{ atm}}$$

c) Se se eleva a temperatura, o número de moles de gases e o volume do matraz non varían:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

$$P_T \cdot 10 = (1,0 + 0,3 + 0,3) \cdot 0,082 \cdot 373$$

$$P_T = \mathbf{4,9 \text{ atm}}$$

25. Un recipiente de 20 ml contén nitróxeno a 25 °C e 0,8 atm, e outro de 50 ml contén Helio a 25 °C e 0,4 atm. a) Determina o número de moles, de moléculas e de átomos de cada recipiente. b) Se se conectan os dous recipientes ¿cales serán as presións parciais de cada gas e a total do sistema? c) Calcula a concentración de cada gas na mestura e exprésaa en fracción molar e porcentaxe en peso. (Selectividade COU. Set-95)

Resolución:

a) A ecuación de estado dos gases ideais permítenos calcular o numero de moles de gas que hai en cada recipiente. Coñecido este, podemos determinar o número de moléculas e de átomos.

Recipiente 1:

$$P_{\text{N}_2} \cdot V = n_{\text{N}_2} \cdot R \cdot T$$

$$0,8 \cdot 0,02 = n_{\text{N}_2} \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$n_{\text{N}_2} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol de N}_2$$

$$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de N}_2}{1 \text{ mol de N}_2} = 3,9 \cdot 10^{20} \text{ moléculas de N}_2$$

$$3,9 \cdot 10^{20} \text{ moléculas de N}_2 \cdot \frac{2 \text{ átomos de N}}{1 \text{ molécula de N}_2} = 7,8 \cdot 10^{20} \text{ átomos de N}$$

Recipiente 2:

$$P_{\text{He}} \cdot V = n_{\text{He}} \cdot R \cdot T$$

$$0,4 \cdot 0,05 = n_{\text{He}} \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$n_{\text{He}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol de He}$$

$$8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol He} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de He}}{1 \text{ mol de He}} = 4,9 \cdot 10^{20} \text{ átomos de He}$$

b) Cando se conectan os dous recipientes: o volume é a suma dos volumes dos dous recipientes, os moles de gas e a temperatura non varían, e as presións cambian.

$$V = V_1 + V_2 = 20 + 50 = 70 \text{ ml} = 0,07 \text{ L}$$

$$P_{\text{N}_2} \cdot V = n_{\text{N}_2} \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{N}_2} \cdot 0,07 = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$P_{\text{N}_2} = 0,23 \text{ atm}$$

$$P_{\text{He}} \cdot V = n_{\text{He}} \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{He}} \cdot 0,07 = 8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$P_{\text{He}} = 0,29 \text{ atm}$$

$$P_T = P_{\text{N}_2} + P_{\text{He}} = 0,23 + 0,29 = 0,52 \text{ atm}$$

$$\text{c) } [\text{N}_2] = \frac{\text{moles de N}_2}{\text{litros de disolución}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-4}}{0,07} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{He}] = \frac{\text{moles de He}}{\text{litros de disolución}} = \frac{8,2 \cdot 10^{-4}}{0,07} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{He}}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-4}}{6,5 \cdot 10^{-4} + 8,2 \cdot 10^{-4}} = 0,44$$

$$X_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{He}}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{He}}} = \frac{8,2 \cdot 10^{-4}}{6,5 \cdot 10^{-4} + 8,2 \cdot 10^{-4}} = 0,56$$

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

$$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2 \cdot \frac{28 \text{ g de N}_2}{1 \text{ mol de N}_2} = 0,018 \text{ g de N}_2$$

$$A_r(\text{He}) = 4,0$$

$$8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol He} \cdot \frac{4 \text{ g de He}}{1 \text{ mol de He}} = 0,0033 \text{ g de He}$$

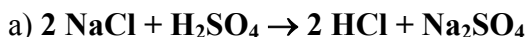
$$\% \text{ de N}_2 = \frac{\text{masa de N}_2}{\text{masa de disolución}} \cdot 100 = \frac{0,018}{0,018 + 0,0033} \cdot 100 = 85\%$$

$$\% \text{ de He} = 100 - 85 = 15\%$$

26. O cloruro de hidróxeno é un gas que pode ser preparado no laboratorio por reacción entre o cloruro de sodio e o ácido sulfúrico concentrado, obténdose tamén sulfato de sodio. a) Escribe a

ecuación química axustada do proceso que ten lugar. b) Se partindo de 20,0 g de cloruro de sodio, obtéñense 5,60 g de cloruro de hidróxeno, ¿cal foi o rendemento da reacción? c) Se se disolven os 5,60 g de cloruro de hidróxeno en auga obtendo 1 litro de disolución ¿cal é a concentración da mestura?

Resolución:



b) En primeiro lugar calcularemos a cantidade teórica que deberíamos obter partindo dos 20,0 g de cloruro de sodio:

$$M_r(\text{NaCl}) = 23,0 + 35,5 = 58,5$$

$$M_r(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5$$

$$20,0 \text{ g de NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaCl}}{58,5 \text{ g de NaCl}} \cdot \frac{2 \text{ mol de HCl}}{2 \text{ mol de NaCl}} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} = 12,5 \text{ g de HCl}$$

A cantidade de cloruro de hidróxeno que deberíamos obter se o rendemento fose do 100% é 12,5 g. Na práctica sabemos que se obtiveron 5,60 g deste composto, polo tanto o rendemento será:

$$\% \text{ de rendemento} = \frac{\text{cantidade obtida}}{\text{cantidade teórica}} \cdot 100 = \frac{5,60}{12,5} \cdot 100 = \mathbf{44,8\%}$$

c) Se calculamos os moles de HCl, poderemos calcular a concentración da mestura (ou molaridade), xa que coñecemos o volume da disolución: 1 litro.

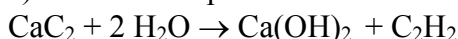
$$5,60 \text{ g de HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCl}}{36,5 \text{ g de HCl}} = 0,153 \text{ mol de HCl}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{\text{moles de HCl}}{\text{litros de disolución}} = \frac{0,153}{1} = \mathbf{0,153 \text{ mol/l}}$$

27. Unha mostra comercial e impura, de 0,712 g de carburo de calcio (CaC_2), foi utilizada na produción de acetileno mediante a súa reacción con exceso de auga, sendo outro dos produtos da reacción o hidróxido cálcico. Se o volume de acetileno (C_2H_2), recollido a 25 °C e 745 mmHg, foi de 0,25 litros, determina: a) a masa de acetileno producida; b) os gramos de carburo de calcio que reaccionaron; c) a porcentaxe de pureza da mostra inicial.

Resolución:

a) Comezamos por escribir a ecuación axustada do proceso:



Supoñendo comportamento ideal, calculamos os moles de acetileno obtido e convertémolos a gramos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{745}{760} \cdot 0,25 = n \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$n = 0,010 \text{ mol de C}_2\text{H}_2$$

$$M_r(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5$$

$$0,010 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{26 \text{ g de C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol de C}_2\text{H}_2} = \mathbf{0,26 \text{ g de C}_2\text{H}_2}$$

b) Sabemos que se obtiveron 0,010 moles de C_2H_2 , entón podemos determinar os gramos de carburo de calcio que reaccionaron, xa que a ecuación do proceso permítenos establecer relacións estequiométricas:

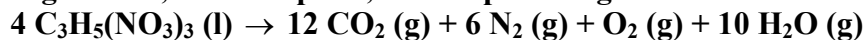
$$M_r(\text{CaC}_2) = 40,1 + 12,0 \cdot 2 = 64,1$$

$$0,010 \text{ mol de C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CaC}_2}{1 \text{ mol de C}_2\text{H}_2} \cdot \frac{64,1 \text{ g de CaC}_2}{1 \text{ mol de CaC}_2} = \mathbf{0,641 \text{ g de CaC}_2}$$

c) A mostra impura de CaC_2 tiña unha masa de 0,712 g, deles reaccionaron 0,641 g, que corresponden ao CaC_2 puro, entón a porcentaxe de pureza da mostra inicial será:

$$\% \text{ de pureza} = \frac{\text{masa de reactivo puro}}{\text{masa total}} \cdot 100 = \frac{0,641}{0,712} \cdot 100 = \mathbf{90\%}$$

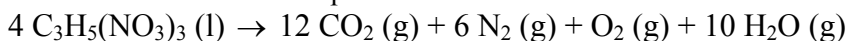
28. A nitroglicerina, cando explota, descomponse segundo:



Calcula o volume total de gases producidos, a 1 atm de presión e 373 K de temperatura, cando explota unha botella que contén 500 g de nitroglicerina.

Resolución:

Observamos a ecuación do proceso:



Vemos que cando reaccionan 4 moles de nitroglicerina prodúcense 29 moles de gases (12 + 6 + 1 + 10), entón para 500 g de nitroglicerina:

$$M_r(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 12 \cdot 3 + 1 \cdot 5 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 3 = 227$$

$$500 \text{ g de C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}{227 \text{ g de C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \cdot \frac{29 \text{ mol de gas}}{4 \text{ mol de C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} = 16 \text{ mol de gas}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

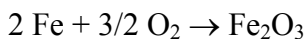
$$1 \cdot V = 16 \cdot 0,082 \cdot 373$$

$$V = \mathbf{489 \text{ L de gas}}$$

29. Un anaco de ferro de 80 g déixase en contacto coa atmosfera, de xeito que parte se converte en óxido de ferro(III). Se despois de oxidarse pesa 84,3 g, ¿que cantidade de ferro se oxidou?

Resolución:

Cando o ferro se oxida reacciona con osíxeno segundo:



A cantidade de ferro non varía, pero parte del transfórmase en óxido cando incorpora osíxeno. Se nun principio tiñamos 80 g de ferro e despois da oxidación temos 84,3 g, o aumento de masa só se pode deber ao osíxeno incorporado en forma de óxido. Segundo isto, reaccionan 4,3 g de osíxeno (84,3 g – 80,0 g), dato do que podemos calcular a cantidade de ferro que se oxidou:

$$M_r(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32$$

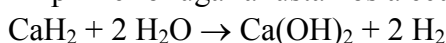
$$A_r(\text{Fe}) = 56$$

$$4,3 \text{ g de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de O}_2}{32 \text{ g de O}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol de Fe}}{1,5 \text{ mol de O}_2} \cdot \frac{56 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}} = \mathbf{10 \text{ g de Fe}}$$

30. Nun xerador portátil de hidróxeno fanse reaccionar 30,0 g de hidruro de calcio con 30,0 g de auga, segundo a reacción sen axustar: $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$. Despois de axustar a reacción calcula: a) qué reactivo sobra e en qué cantidade; b) o volume de hidróxeno que se produce a 20 °C e 745 mmHg; c) o rendemento da reacción se o volume real producido foi 34 litros. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

En primeiro lugar axustamos a ecuación do proceso:



a) Convertemos os datos a moles para buscar o reactivo limitante:

$$M_r(\text{CaH}_2) = 40,1 + 1,0 \cdot 2 = 42,1$$

$$30,0 \text{ g de CaH}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CaH}_2}{42,1 \text{ g de CaH}_2} = 0,713 \text{ mol CaH}_2$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 2 + 16,0 = 18,0$$

$$30,0 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g de H}_2\text{O}} = 1,67 \text{ mol CaH}_2$$

$$0,713 \text{ mol CaH}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de CaH}_2} = 1,43 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

Para que se consuma todo o hidruro de calcio fan falla 1,43 moles de auga. Hai máis cantidade de auga da que se necesita para que se consuma o hidruro de calcio. Segundo esto, o reactivo limitante é o hidruro de calcio e o reactivo en exceso é a auga. Calculamos a cantidade de auga que sobra:

$$1,67 - 1,43 = 0,24 \text{ mol de H}_2\text{O} \cdot \frac{18 \text{ g de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = \mathbf{4,3 \text{ g de H}_2\text{O}}$$

b) Co reactivo limitante como base de cálculo, obtemos os moles de hidróxeno producido, e con estes o volume:

$$0,713 \text{ mol CaH}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol de H}_2}{1 \text{ mol de CaH}_2} = 1,43 \text{ mol de H}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{745}{760} \cdot V = 1,43 \cdot 0,082 \cdot 293$$

$$V = \mathbf{35 \text{ L de H}_2}$$

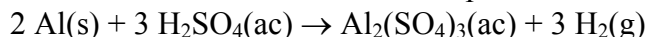
c) O volume de hidróxeno que deberiamos obter se o rendemento fose do 100% é 35 litros, pero na práctica sabemos que se obtiveron 34 l, polo tanto o rendemento será:

$$\% \text{ de rendemento} = \frac{\text{volumen obtido}}{\text{volumen teórico}} \cdot 100 = \frac{34}{35} \cdot 100 = \mathbf{97\%}$$

31. Fanse reaccionar 6 gramos de aluminio en po con 50 ml dunha disolución acuosa de ácido tetraoxosulfato(VI) de hidróxeno (ácido sulfúrico) 0,15 M. Determina: a) O volume de H₂ que se recolle medido a 20 °C e 760 mmHg. b) Gramos de Tristetraoxosulfato(VI) de aluminio (sulfato de aluminio) que se formarán. c) ¿Cal dos dous reaccionantes quedará en exceso e en que cantidade? (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:

Escribimos a ecuación axustada do proceso:



a) Buscamos o reactivo limitante:

$$A_r(\text{Al}) = 27,0$$

$$6 \text{ g de Al} \cdot \frac{1 \text{ mol de Al}}{27 \text{ g de Al}} = 0,22 \text{ mol de Al}$$

$$0,050 \text{ L de disolución} \cdot \frac{0,15 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L de disolución}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

$$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol de Al}}{3 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Al}$$

Para que se consuma todo o ácido sulfúrico fan falla $5 \cdot 10^{-3}$ moles de Al. Hai máis aluminio do que se necesita para que se consuma o ácido, entón o reactivo limitante é o ácido sulfúrico e o reactivo en exceso, o aluminio.

Empregamos o reactivo limitante como base de cálculo para calcular os moles de hidróxeno producido, e con estes calculamos o volume:

$$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{3 \text{ mol de H}_2}{3 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de H}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 293$$

$$V = \mathbf{0,18 \text{ l de H}_2}$$

b) Seguimos co reactivo limitante como base dos cálculos:

$$M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 27 \cdot 2 + (32 + 16 \cdot 4) \cdot 3 = 342$$

$$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{342 \text{ g de Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ mol de Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \mathbf{0,85 \text{ g de Al}_2(\text{SO}_4)_3}$$

c) Como determinamos antes, reaccionan $5 \cdot 10^{-3}$ mol de Al, reactivo en exceso:

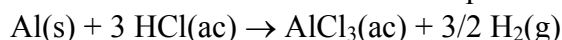
$$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Al} \cdot \frac{27 \text{ g de Al}}{1 \text{ mol de Al}} = 0,14 \text{ g de Al reaccionan}$$

$$\text{Sobran: } 6 - 0,14 = \mathbf{5,86 \text{ g de Al}}$$

32. A un vaso de precipitados que contén 7,6 g de aluminio engádenselle 100 ml dun ácido clorhídrico comercial do 36% (p/p) e densidade 1,180 g/cm³, obténdose tricloruro de aluminio e hidróxeno. a) Indica, despois de realizar os cálculos necesarios, cal é o reactivo limitante. b) Calcula qué volume de hidróxeno se obtén se as condicións nas que se realiza o proceso son 25 °C e 750 mmHg. (Selectividade COU. Xuñ-98)

Resolución:

Escribimos a ecuación axustada do proceso:



a) Buscamos o reactivo limitante:

$$A_r(\text{Al}) = 27,0$$

$$7,6 \text{ g de Al} \cdot \frac{1 \text{ mol de Al}}{27 \text{ g de Al}} = 0,28 \text{ mol de Al}$$

$$M_r(\text{HCl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

$$100 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{1,180 \text{ g de disolución}}{1 \text{ ml de disolución}} \cdot \frac{36 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCl}}{36,5 \text{ g de HCl}} = 1,16 \text{ mol de HCl}$$

$$0,28 \text{ mol Al} \cdot \frac{3 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ mol de Al}} = 0,84 \text{ mol de HCl}$$

Para que se consuma todo o Al fan falla 0,84 moles de HCl, e temos máis. **O reactivo limitante é o aluminio e o reactivo en exceso, o ácido clorhídrico.**

b) Empregando o reactivo limitante como base de cálculo, calculamos os moles de hidróxeno producido, e con estes o volume:

$$0,28 \text{ mol de Al} \cdot \frac{1,5 \text{ mol de H}_2}{1 \text{ mol de Al}} = 0,42 \text{ mol de H}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{750}{760} \cdot V = 0,42 \cdot 0,082 \cdot 298$$

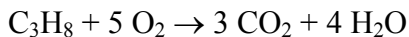
$$V = \mathbf{10,4 \text{ l de H}_2}$$

33. Por combustión de propano con suficiente cantidade de osíxeno obtéñense 300 litros de CO₂ medidos a 0,96 atm e 285 K. Calcula: a) Número de moles de todas as substancias que interveñen na reacción. b) Número de moléculas de auga obtidas. c) Masa (en gramos) de propano que

reaccionou. d) Volume de osíxeno necesario medido a 1,2 atm e 42 °C. e) Volume necesario de aire en condicións normais, supoñendo que a composición volumétrica do aire é 20% en osíxeno e 80% en nitróxeno. (*Selectividade COU. Set-00*)

Resolución:

Escribimos a ecuación axustada do proceso:



a) A partir do CO_2 obtido podemos coñecer todas as cantidades que interviñeron na reacción:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$0,96 \cdot 300 = n \cdot 0,082 \cdot 285$$

$$n = \mathbf{12,3 \text{ mol de CO}_2}$$

$$12,3 \text{ mol de CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{3 \text{ mol de CO}_2} = \mathbf{4,1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}$$

$$12,3 \text{ mol de CO}_2 \cdot \frac{5 \text{ mol de O}_2}{3 \text{ mol de CO}_2} = \mathbf{20,5 \text{ mol de O}_2}$$

$$12,3 \text{ mol de CO}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol de H}_2\text{O}}{3 \text{ mol de CO}_2} = \mathbf{16,4 \text{ mol de H}_2\text{O}}$$

$$\text{b) } 16,4 \text{ mol de H}_2\text{O} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = \mathbf{9,87 \cdot 10^{24} \text{ moléculas de H}_2\text{O}}$$

$$\text{c) } M_r(\text{C}_3\text{H}_8) = 12 \cdot 3 + 1,0 \cdot 8 = 44$$

$$4,1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8} = \mathbf{180 \text{ g de C}_3\text{H}_8}$$

d) Necesítanse 20,5 moles de osíxeno, entón:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1,2 \cdot V = 20,5 \cdot 0,082 \cdot 315$$

$$V = \mathbf{441 \text{ L de O}_2}$$

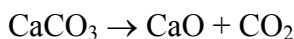
e) En condicións normais un mol de gas ocupa 22,4 l, e se o aire ten un 20% en osíxeno:

$$20,5 \text{ mol de O}_2 \cdot \frac{22,4 \text{ L de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} \cdot \frac{100 \text{ L de aire}}{20 \text{ L de O}_2} = \mathbf{2296 \text{ L de aire}}$$

34. Ao calcinar unha masa de CaCO_3 obtéñense 80 g de CaO . Calcula: a) Os gramos de CaCO_3 calcinado. b) Os gramos de CO_2 obtido. c) O volume en litros de CO_2 obtido en condicións normais. d) O volume de CO_2 a 27 °C e 400 mmHg de presión. (*Selectividade COU. Xuñ-01*)

Resolución:

Escribimos a ecuación axustada do proceso:



a) A partir da cantidade de CaO obtido podemos coñecer todas as cantidades que interviñeron na reacción, entre elas a cantidade de CaCO_3 calcinado:

$$M_r(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100$$

$$M_r(\text{CaO}) = 40 + 16 = 56$$

$$80 \text{ g de CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol de CaO}}{56 \text{ g de CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \mathbf{143 \text{ g CaCO}_3}$$

b) Mediante relacións estequiométricas similares obtemos os gramos de CO_2 obtido:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

$$80 \text{ g de CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol de CaO}}{56 \text{ g de CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol CaO}} = 1,43 \text{ mol CO}_2$$

$$1,43 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{63 \text{ g CO}_2}$$

c) A partir dos moles de CO_2 obtidos, calculamos o volume do dito gas en condicións normais:

$$1,43 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{22,41 \text{ L CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{32 \text{ L CO}_2}$$

d) Se as condicións son distintas das normais, calculamos o volume mediante a ecuación de estado dos gases ideais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{400}{760} \cdot V = 1,43 \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$V = \mathbf{67 \text{ L de CO}_2}$$

PROBLEMAS E CUESTIÓNS DE SELECTIVIDADE

- Temos dous depósitos de vidro, pechados, do mesmo volume. Un deles énchese de hidróxeno(g) e o outro de dióxido de carbono(g), ambos a presión e temperatura ambiente. Razona: a) ¿Cal deles contén maior número de moléculas? b) ¿Cal deles contén maior número de moles? c) ¿Cal deles contén maior número de gramos de gas? (Xuñ-96)

Resolución:

a) Nos dous recipientes hai o **mesmo** número de moléculas, xa que os dous teñen o mesmo volume e segundo Avogadro: volumes iguais de gases diferentes, nas mesmas condicións de presión e temperatura, conteñen o mesmo número de moléculas.

b) Se nos dous recipientes hai o mesmo número de moléculas tamén haberá o **mesmo** número de moles, xa que o número de moles está directamente relacionado co número de moléculas, independentemente do gas.

c) A masa dun mol coincide coa masa molecular expresada en gramos.

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

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

Un mol de gas hidróxeno (H_2) ten unha masa de 2 g e un mol de dióxido de carbono (CO_2) ten unha masa de 44 g. Se nos dous recipientes hai o mesmo número de moles de gas, contén maior número de gramos de gas aquel no que os moles teñan máis masa: o do **dióxido de carbono**.

- Dispoñemos de ácido clorhídrico comercial (riqueza 36%, en peso, e densidade = 1,2 g/cm³) e desexamos preparar 500 cm³ dunha disolución de ácido clorhídrico 0,1 M. Explica detalladamente o procedemento, material e cálculos correspondentes. (Xuñ-96)

Resolución:

Se queremos preparar 500 cm³ de disolución de HCl, debemos ter no laboratorio un **matraz aforado** de 0,5 litros.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,05 \text{ mol de HCl}$$

Necesitamos 0,05 moles de HCl que colleremos do ácido comercial (disolución líquida cun 36% de HCl e densidade 1,2 g/cm³). Calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$M_r(\text{HCl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

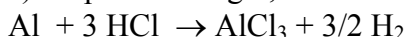
$$0,05 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{36 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,2 \text{ g de disolución}} = 4,2 \text{ cm}^3$$

Necesitamos 4,2 cm³ do ácido comercial, que collemos cunha **pipeta** (con pipeteador) e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no matraz aforado de 0,5 litros e completamos con auga (empregando un **frasco lavador**) ata o aforo, facendo uso dun **contagotas** cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HCl 0,1 M.

- Fanse reaccionar 5 moles de aluminio metal con cloruro de hidróxeno en exceso para dar tricloruro de aluminio e hidróxeno (gas). a) ¿Que volume de hidróxeno, medido en condicións normais se obterá? b) Se todo o hidróxeno se fai pasar sobre unha cantidade en exceso de monoóxido de cobre, producíndose cobre metal e auga, ¿que cantidade de cobre metal se obtén, se o rendemento da reacción é do 60%? (Set-97)

Resolución:

a) En primeiro lugar, escribimos a ecuación axustada do proceso:

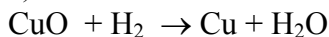


Facemos os correspondentes cálculos estequiométricos para calcular a cantidade de hidróxeno obtida:

$$5 \text{ mol Al} \cdot \frac{1,5 \text{ mol de H}_2}{1 \text{ mol de Al}} = 7,5 \text{ mol H}_2$$

$$7,5 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{22,41 \text{ l de H}_2}{1 \text{ mol de H}_2} = \mathbf{168 \text{ litros de H}_2}$$

b) Cando o hidróxeno se fai pasar sobre monóxido de cobre a reacción que ten lugar é a que segue:



Facemos os cálculos estequiométricos tendo en conta o rendemento da reacción:

$$7,5 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de Cu teórico}}{1 \text{ mol de H}_2} \cdot \frac{60 \text{ mol Cu obtenidos}}{100 \text{ mol Cu teóricos}} = \mathbf{4,5 \text{ mol de cobre}}$$

- **Describe cómo se prepararía unha disolución 6 M de ácido nítrico [trioxonitrato(V) de hidróxeno] se se dispón dun ácido comercial de 1,42 g/cm³ de densidade e do 69,5% de riqueza en peso. Describe todo o material necesario e as precaucións necesarias para preparar 100 ml da dita disolución. (Set-98)**

Resolución:

Se queremos preparar 100 ml de disolución de HNO₃, no laboratorio debemos ter un matraz aforado de 100 ml (0,1 litros).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HNO}_3\text{)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$6 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,6 \text{ mol de HNO}_3$$

Necesitamos 0,6 moles de HNO₃ que collemos no ácido comercial. Posto que o ácido comercial é unha disolución líquida cun 69,5% de HNO₃ e de densidade 1,42 g/cm³, calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$M_r(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 16 \cdot 3 = 63$$

$$0,6 \text{ mol de HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ g de HNO}_3}{1 \text{ mol de HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{69,5 \text{ g de HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,42 \text{ g de disolución}} = \mathbf{38 \text{ cm}^3}$$

Necesitamos 38 ml do ácido comercial, que colleremos cunha **probeta** e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no **matraz aforado** de 100 ml e completamos con auga (que botamos cun **frasco lavador**) ata o aforo, empregando un **contagotas** cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HNO₃ 6 M.

- **Tómanse 100 ml dunha disolución de HNO₃ do 42% de riqueza e densidade 1,85 g/ml, e dilúense ata obter un litro de disolución, de densidade 0,854 g/ml. Calcular: a) A fracción molar do HNO₃ na disolución resultante. b) A molaridade da disolución resultante. (Xuñ-99)**

Resolución:

En primeiro lugar imos calcular a cantidade (en moles e en gramos) de ácido nítrico que hai nos 100 ml do 42% e de 1,85 g/ml de densidade:

$$100 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{1,85 \text{ g de disolución}}{1 \text{ ml de disolución}} \cdot \frac{42 \text{ g de HNO}_3}{100 \text{ g de disolución}} = 77,7 \text{ g HNO}_3$$

$$M_r(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 16 \cdot 3 = 63$$

$$77,7 \text{ g HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 1,23 \text{ mol HNO}_3$$

a) Para calcular a fracción molar necesitamos coñecer o número de moles de soluto e de disolvente. O número de moles de soluto (HNO_3) xa o coñecemos. Só temos que calcular o número de moles de disolvente. Preparouse un litro de disolución de densidade de 0,854 g/ml, que terá unha masa:

$$1000 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{0,854 \text{ g de disolución}}{1 \text{ ml de disolución}} = 854 \text{ g disolución}$$

Deses 854 g de disolución 77,7 g son de ácido nítrico, dato que nos permite calcular a masa de auga e o número de moles de auga:

$$\text{Masa de auga} = 854 - 77,7 = 776,3 \text{ g de auga}$$

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

$$776,3 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 43,13 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Calculamos a fracción molar de HNO_3 :

$$X = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de HNO}_3}{\text{n}^\circ \text{ de moles totais}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de HNO}_3}{\text{n}^\circ \text{ de moles de HNO}_3 + \text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2\text{O}} = \frac{1,23}{1,23 + 43,13} = 0,027$$

b) A partir dos datos anteriores tamén podemos calcular a molaridade desta disolución:

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HNO}_3)}{\text{litros de disolución}} = \frac{1,23 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1,23 \text{ M}$$

- **Determina: a) A fórmula empírica, b) a fórmula molecular dun composto orgánico que contén carbono, hidróxeno e osíxeno, sabendo que: en estado vapor 2 g do composto, recollidos sobre auga a 715 mmHg e 40 °C, ocupan un volume de 800 ml; e que ao queimar completamente 5 g de composto, obtéñense 11,9 g de dióxido de carbono e 6,1 g de auga. Presión de vapor da auga a 40 °C = 55 mmHg. (Xuñ-99)**

Resolución:

a) A combustión do composto dá lugar á formación de dióxido de carbono e auga. Cando remata a combustión, todo o carbono do composto atópase no CO_2 e todo o hidróxeno estará na auga. Calculamos os gramos destes elementos que hai nos produtos da combustión, que son os que hai nos 5 g de composto:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

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

$$11,9 \text{ g de CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{44 \text{ g de CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de CO}_2} = 3,245 \text{ g de C}$$

$$6,1 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ g de H}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = 0,678 \text{ g de H}$$

Coñecidas as cantidades de hidróxeno e de carbono que hai nos 5 g de composto, podemos coñecer a cantidade de osíxeno:

$$5 - 3,245 - 0,678 = 1,077 \text{ g de osíxeno}$$

Para calcular a fórmula empírica convertemos estas cantidades a moles e buscamos a relación entre moles:

$$3,245 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} = 0,270 \text{ mol de C}$$

$$0,678 \text{ g de H} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}}{1 \text{ g de H}} = 0,678 \text{ mol de H}$$

$$1,077 \text{ g de O} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}}{16 \text{ g de O}} = 0,0673 \text{ mol de O}$$

$$\text{Dividimos entre o máis pequeno deles: } \frac{0,270 \text{ mol de C}}{0,0673 \text{ mol de O}} = 4 \quad \frac{0,678 \text{ mol de H}}{0,0673 \text{ mol de O}} = 10$$

Obsérvase que hai catro veces máis moles de carbono que de osíxeno e 10 veces máis moles de hidróxeno que de osíxeno, entón a fórmula empírica é **C₄H₁₀O**.

b) Para calcular a fórmula molecular necesitamos coñecer a súa masa molecular, que podemos calcular se se ten en conta que é un gas e se supón un comportamento ideal. Cando se recolle un vapor sobre auga, o vapor recollido atópase mesturado con vapor de auga, entón a presión total será a suma da presión de vapor da auga máis a presión do vapor recollido:

$$P_T = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{composto}}$$

$$715 = 55 + P$$

$$P = 715 - 55 = 660 \text{ mmHg}$$

Se na fórmula: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ substituímos o número de moles pola masa en gramos dividida entre a masa molecular (m/M_r), a única variable descoñecida será a masa molecular, que calculamos substituíndo os datos coñecidos nas unidades axeitadas:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{660}{760} \cdot 0,8 = \frac{2}{M_r} \cdot 0,082 \cdot 313$$

$$M_r = 74$$

A fórmula molecular ten que ser un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa que acabamos de obter:

$$M_r(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot n = M_r$$

$$(12 \cdot 4 + 1 \cdot 10 + 16) \cdot n = 74$$

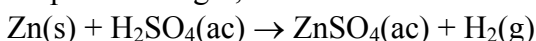
$$n = 1$$

A fórmula molecular coincide coa empírica. A fórmula molecular do composto é **C₄H₁₀O**.

- **10 gramos dun mineral que contén un 60% de cinc fanse reaccionar con 20 ml dunha disolución de ácido sulfúrico [tetraoxosulfato(VI) de hidróxeno] do 96% e densidade 1,823 g/ml. Calcula: a) Gramos de sulfato de cinc [tetraoxosulfato(VI) de cinc] producido. b) Volume de hidróxeno obtido se as condicións do laboratorio son 25 °C e 740 mmHg de presión. c) Repite os cálculos anteriores supoñendo que o rendemento da reacción fose do 75%. (Set-00)**

Resolución:

En primeiro lugar, escribimos a ecuación axustada do proceso:



a) Buscamos o reactivo limitante:

$$A_r(\text{Zn}) = 65,4$$

$$10 \text{ g de mineral} \cdot \frac{60 \text{ g Zn}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Zn}}{65,4 \text{ g de Zn}} = 0,0917 \text{ mol Zn}$$

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

$$20 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{1,823 \text{ g de disolución}}{1 \text{ ml de disolución}} \cdot \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,357 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Como por cada mol de cinc que reacciona se consume un mol de ácido sulfúrico, para que se consuma todo o cinc fan falta 0,0917 moles de ácido sulfúrico. Hai máis ácido sulfúrico do que se necesita, entón o reactivo limitante é o cinc. Empregamos o reactivo limitante como base de cálculo e calculamos os gramos de sulfato de cinc producido:

$$M_r(\text{ZnSO}_4) = 65,4 + 32,1 + 16,0 \cdot 4 = 161,5$$

$$0,0917 \text{ mol de Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol de ZnSO}_4}{1 \text{ mol de Zn}} \cdot \frac{161,5 \text{ g de ZnSO}_4}{1 \text{ mol de ZnSO}_4} = \mathbf{14,8 \text{ g de ZnSO}_4}$$

b) Agora calculamos os moles de hidróxeno obtido e, supoñendo comportamento ideal, o seu volume:

$$0,0917 \text{ mol de Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2}{1 \text{ mol de Zn}} = 0,0917 \text{ mol de H}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{740}{760} \cdot V = 0,0917 \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$V = \mathbf{2,3 \text{ litros de H}_2}$$

c) Se o rendemento é do 75%:

$$14,8 \text{ g de ZnSO}_4 \text{ teóricos} \cdot \frac{75 \text{ g de ZnSO}_4 \text{ obtidos}}{100 \text{ g de ZnSO}_4 \text{ teóricos}} = \mathbf{11,1 \text{ g de ZnSO}_4}$$

$$2,3 \text{ litros de H}_2 \cdot \frac{75 \text{ L de H}_2 \text{ obtidos}}{100 \text{ L de H}_2 \text{ teóricos}} = \mathbf{1,73 \text{ L de H}_2}$$

- **Tense un litro dunha disolución de ácido sulfúrico [tetraoxosulfato(VI) de dihidróxeno] do 98% de riqueza e densidade de 1,84 g/cm³. Calcula: a) A molaridade; b) a molalidade; c) o volume desa disolución de ácido sulfúrico necesario para preparar 100 ml doutra disolución do 20% e densidade 1,14 g/cm³. (Xuñ-01)**

Resolución:

a) A concentración da disolución non depende da cantidade que consideremos, polo que podemos facer os cálculos para calquera cantidade, por exemplo para 100 g. A riqueza do 98% infórmanos de que en 100 g de disolución hai 98 g de ácido sulfúrico e 2 g de auga.

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disolución}}$$

Comezamos por calcular os moles de H₂SO₄ que hai en 100 g de disolución:

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

$$98 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g}} = 1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

Calculamos os litros de disolución a partir da densidade:

$$100 \text{ g de disolución} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,84 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ cm}^3} = 0,0543 \text{ l de disolución}$$

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disolución}} = \frac{1 \text{ mol}}{0,0543 \text{ litros}} = \mathbf{18,4 \text{ mol/l}}$$

b) Para calcular a molalidade necesitamos calcular os quilogramos de disolvente:

$$2 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 0,002 \text{ kg de H}_2\text{O}$$

$$m = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{1 \text{ mol}}{0,002 \text{ kg}} = \mathbf{500 \text{ mol/kg}}$$

c) Queremos preparar 100 ml doutra disolución do 20% e densidade 1,14 g/cm³. Comezaremos por calcular o número de moles de ácido sulfúrico que necesitamos para preparar esta disolución:

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

$$100 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{1,14 \text{ g de disolución}}{1 \text{ ml de disolución}} \cdot \frac{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,233 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

A continuación, calculamos o volume da disolución 18,4 M que contén os moles que necesitamos:

$$0,233 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ L de disolución}}{18,4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 0,0127 \text{ L de disolución} = \mathbf{12,7 \text{ ml de disolución}}$$

- **Unha disolución contén 147 g de tetraoxosulfato(VI) de hidróxeno [ácido sulfúrico] en 1500 ml de disolución. A densidade da disolución é 1,05 g/ml. Calcula a molaridade, molalidade, fracción molar de soluto e de disolvente e a concentración centesimal en peso da disolución. (Xuñ-02)**

Resolución:

Comezamos por calcular cántos moles son 147 g de H₂SO₄:

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

$$147 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g}} = 1,5 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disolución}} = \frac{1,5 \text{ mol}}{1,5 \text{ litros}} = \mathbf{1 \text{ mol/l}}$$

Para calcular a molalidade necesitamos calcular os quilogramos de disolvente. Comezamos por calcular a masa de disolución a partir da densidade e o volume:

$$1500 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{1,05 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 1575 \text{ g de disolución}$$

Restándolle os gramos de soluto aos gramos de disolución, obtemos os gramos de disolvente:

$$1575 \text{ g de disolución} - 147 \text{ g de soluto} = 1428 \text{ g de disolvente} = 1,428 \text{ kg de disolvente}$$

$$m = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{1,5 \text{ mol}}{1,428 \text{ kg}} = \mathbf{1,05 \text{ mol/kg}}$$

Para calcular fraccións molares necesitamos datos das cantidades de soluto e disolvente en moles. Xa temos o número de moles de ácido sulfúrico, calculamos o número de moles de auga:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 2 + 16,0 = 18,0$$

$$1428 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g de H}_2\text{O}} = 79,3 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,5}{1,5 + 79,3} = \mathbf{0,02}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{totales}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{79,3}{1,5 + 79,3} = \mathbf{0,98}$$

En realidade abonda calcular a fracción molar dun dos compoñentes, posto que a outra é o resto ata 1.

Podemos calcular a composición da disolución en porcentaxe en masa, posto que coñecemos a masa de

solutu que hai nunha certa masa de disolución:

$$\% \text{ masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \cdot 100 = \frac{147 \text{ g}}{1575 \text{ g}} \cdot 100 = \mathbf{9,3\% \text{ de } H_2SO_4}$$

- **Un tubo de ensaio contén 25 ml de auga. Calcula: a) O número de moléculas de auga que hai nel. b) O número total de átomos de hidróxeno que hai contidos nesas moléculas de auga. c) A masa, en gramos, dunha molécula de auga. (Set-02)**

Resolución:

a) A densidade da auga é 1 g/ml. Facendo as correspondentes transformacións:

$$M_r(H_2O) = 1 \cdot 2 + 16 = 18$$

$$25 \text{ ml de } H_2O \cdot \frac{1 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ ml de } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18 \text{ g de } H_2O} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } H_2O}{1 \text{ mol de } H_2O} = \mathbf{8,4 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de auga}}$$

$$b) 8,4 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } H_2O \cdot \frac{2 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula de } H_2O} = \mathbf{1,7 \cdot 10^{24} \text{ átomos de H}}$$

$$c) \frac{18 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ mol de } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } H_2O} = \mathbf{3,0 \cdot 10^{-23} \text{ g/molécula}}$$

- **Describe o material de laboratorio e o procedemento axeitado para preparar 0,5 litros de disolución 0,1 M de ácido clorhídrico a partir de ácido clorhídrico de riqueza 40% en peso e densidade 1,2 g/ml. (Set-02)**

Resolución:

Se queremos preparar 0,5 litros de disolución de HCl, debemos ter no laboratorio un **matraz aforado** de 0,5 litros.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,05 \text{ mol de HCl}$$

Necesitamos 0,05 moles de HCl que colleremos do ácido do 40% e de densidade 1,2 g/ml. Calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$M_r(HCl) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

$$0,05 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{40 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{1,2 \text{ g de disolución}} = \mathbf{3,8 \text{ ml}}$$

Necesitamos 3,8 ml do ácido, que collemos cunha **pipeta** con pipeteador, traballando dentro da vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no matraz aforado de 0,5 litros e completamos con auga (empregando un **frasco lavador**) ata o aforo, facendo uso dun **contagotas** cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HCl 0,1 M.

TEMA 1: ESTRUCTURA DA MATERIA

1. Considera as seguintes afirmacións: a) O electrón no átomo de hidróxeno xira ao redor do núcleo en órbitas circulares calquera. b) A enerxía do electrón no átomo de hidróxeno só pode ter uns valores determinados. c) É imposible determinar con exactitude a posición e a enerxía do electrón no átomo de hidróxeno. Indica de forma razoada cál ou cáles das anteriores afirmacións están de acordo, e cáles non, co modelo proposto por Bohr para o átomo de hidróxeno. (*Selectividade COU. Set-91*)

Resolución:

a) Segundo o modelo proposto por Bohr para o átomo de hidróxeno **non é certo**, xa que os electróns no átomo só se poden mover en certas órbitas circulares fixas, nas que o electrón non emite enerxía, aquelas nas que o momento angular do electrón ($L = m \cdot v \cdot r$) é múltiplo enteiro de $h/2\pi$; non en orbitas calquera.

b) Segundo o modelo proposto por Bohr para o átomo de hidróxeno **é certo**, xa que o electrón só pode ter certos valores de enerxía, os que corresponden ás órbitas permitidas. Estes valores de enerxía pódense calcular:

$$E = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ J} = -\frac{K}{n^2}$$

c) Segundo o modelo proposto por Bohr para o átomo de hidróxeno **é falsa**, posto que nel establécense os radios das órbitas para o átomo de hidróxeno en función do número cuántico principal e calcúlanse os valores de enerxía que corresponden ás órbitas permitidas. Polo tanto, pódese determinar a posición e a enerxía do electrón no átomo de hidróxeno.

2. Un electrón dun átomo de hidróxeno excítouse ata o nivel enerxético $n = 2$. O electrón doutro átomo de hidróxeno atópase no nivel $n = 4$. Considerando que cada electrón volve ao estado fundamental, indica cál emitirá unha radiación de maior enerxía, cál de maior frecuencia e cál de maior lonxitude de onda.

Resolución:

O salto dun electrón dunha órbita estacionaria de maior enerxía a outra órbita estacionaria de menor enerxía dá lugar á emisión dun cuanto de radiación electromagnética (luz), que terá unha enerxía igual á diferenza entre as enerxías das órbitas de partida e de chegada:

$$E_{\text{partida}} - E_{\text{chegada}} = h \cdot f$$

$$E_{\text{partida}} - E_{\text{chegada}} = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

A diferenza de enerxía entre o nivel $n = 2$ e o estado fundamental é menor que a diferenza de enerxía entre o nivel $n = 4$ e o estado fundamental, polo tanto emite unha radiación de **maior enerxía a radiación do que volve dende o nivel $n = 4$.**

Como a enerxía da radiación emitida é directamente proporcional á frecuencia, terá **maior frecuencia a radiación do que volve dende o nivel $n = 4$.**

Se a enerxía é inversamente proporcional á lonxitude de onda, a radiación de menor enerxía terá maior lonxitude de onda. Entón, ten **maior lonxitude de onda a radiación do que volve dende o nivel $n = 2$.**

3. Cando o electrón dun átomo de hidróxeno en estado excitado salta do nivel $n = 3$ ao $n = 2$, emite radiación electromagnética de lonxitude de onda 654 nm. a) Calcula a diferenza de enerxía entre o nivel $n = 3$ e o $n = 2$. b) Se o electrón salta do $n = 2$ ao $n = 1$, ¿a lonxitude de onda da radiación emitida sería maior ou menor de 654 nm?

Resolución:

a) Podemos relacionar a lonxitude de onda da radiación emitida cando o electrón salta dun nivel a outro relaciónase coa diferenza de enerxía entre niveis segundo a ecuación de Planck:

$$\Delta E = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{654 \cdot 10^{-9}} = 3,04 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b) Como se pode ver na ecuación anterior, a enerxía e a lonxitude de onda son inversamente proporcionais. Segundo isto, como a diferenza de enerxía entre os niveis $n = 2$ e $n = 1$ é maior que a que existe entre os niveis $n = 3$ e $n = 2$, a lonxitude de onda da radiación emitida no salto de $n = 2$ ao $n = 1$ é **menor** que a do salto do $n = 3$ ao $n = 2$.

Tamén poderíamos chegar á mesma conclusión calculando a lonxitude de onda para o salto electrónico de $n = 2$ a $n = 1$ mediante:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,09737 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Donde $n_1 = 1$ e $n_2 = 2$. Obteríamos que $\lambda = 122 \text{ nm}$, menor que os 654 do salto do $n = 3$ ao $n = 2$.

4. A lámpada de vapor de mercurio emite unha luz de cor lixeiramente azul-verdosa. Estas cores proceden das radiacións de lonxitude de onda 4348 Å (azul) e 5461 Å (verde). Calcula a enerxía dun fotón de cada unha destas radiacións. Dato: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$.

Resolución:

Para a radiación azul, de $\lambda = 4348 \text{ Å}$:

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{4348 \cdot 10^{-10}} = 4,57 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Para a radiación verde, de $\lambda = 5461 \text{ Å}$:

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{5461 \cdot 10^{-10}} = 3,64 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

5. Un feixe de electróns móvese cunha velocidade de $5,0 \cdot 10^7 \text{ m/s}$. Se a masa do electrón é de $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, calcula a lonxitude de onda asociada ao electrón.

Resolución:

Empregamos a ecuación obtida da hipótese de De Broglie con unidades do SI:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 5,0 \cdot 10^7} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,15 \text{ Å}$$

6. Calcula a cantidade de movemento dun fotón de luz vermella que ten unha frecuencia de $4,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Resolución:

Empregando a hipótese de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

$$\frac{c}{f} = \frac{h}{p} \Rightarrow p = \frac{h \cdot f}{c}$$

$$p = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 4,4 \cdot 10^{14}}{3 \cdot 10^8} = 9,7 \cdot 10^{-28} \text{ kg m/s}$$

7. Explica o significado de cada un dos tres números cuánticos que caracterizan un orbital e di cales dos seguintes grupos (n, l, m) non son posibles, indicando a causa da imposibilidade: a) (3, 2, 2); b) (3, 0, 1); c) (4, 2, 1); d) (1, 1, 0); e) (2, -1, 0). (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

n : número cuántico principal. Toma valores: 1, 2, 3, 4,..... ∞ . Está relacionado co volume efectivo do orbital e co nivel enerxético. Canto maior sexa n maior volume terá o orbital e maior enerxía lle corresponde.

l : número cuántico secundario. Toma valores: 0, 1, 2,..... $n - 1$. Está relacionado coa forma dos distintos orbitais. As distintas formas dos orbitais désígnanse mediante letras: $l = 0 \Rightarrow$ orbital s; $l = 1 \Rightarrow$ orbital p; $l = 2 \Rightarrow$ orbital d; $l = 3 \Rightarrow$ orbital f; $l = 4 \Rightarrow$ orbital g; etc.

m : número cuántico magnético. Toma valores: $-l$0..... $+l$. Está relacionado coa orientación dos orbitais no espacio. Existen tantas orientacións como valores de m :

Atendendo a isto:

- a) (3, 2, 2) é **posible**.
 b) (3, 0, 1) **non** é posible porque, se $l = 0$, m só pode valer $m = 0$ e nunca $m = 1$.
 c) (4, 2, 1) é **posible**.
 d) (1, 1, 0) **non** é posible porque para $n = 1$ só existe o valor $l = 0$ e nunca $l = 1$.
 e) (2, -1, 0) **non** é posible porque o número cuántico secundario nunca pode tomar valores negativos, entón non pode valer $l = -1$.

8. ¿É posible a existencia de electróns 1s, 1p, 2p, 3p, 3d, 6f e 4f? Razóao en base aos números cuánticos.

Resolución:

Lembremos que os valores que poden tomar os tres números cuánticos que definen un orbital son:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty.$$

$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Correspóndese coas letras: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), etc.

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l.$$

Aplicando isto aos orbitais citados:

1s: $n = 1$ e $l = 0$, é posible.

1p: $n = 1$ e $l = 1$ (orbital p). **Non** é posible porque se n vale 1, l só pode valer 0.

- 2p: $n = 2$ e $l = 1$ (orbital p). É **posible** porque cando n vale 2, l pode valer 0 ou 1.
 3p: $n = 3$ e $l = 1$ (orbital p). É **posible** porque cando n vale 3, l pode valer 0, 1 e 2.
 3d: $n = 3$ e $l = 2$ (orbital d). É **posible** porque cando n vale 3, l pode valer 0, 1 e 2.
 6f: $n = 6$ e $l = 3$ (orbital f). É **posible** porque cando n vale 6, l pode valer 0, 1, 2, 3, 4 e 5.
 4f: $n = 4$ e $l = 3$ (orbital f). É **posible** porque cando n vale 4, l pode valer 0, 1, 2 e 3.

9. Se un electrón ten por número cuántico secundario $l = 3$, ¿que valores de m pode ter?, ¿como chamarías ao electrón con $l = 3$?

Resolución:

O número cuántico magnético m toma poder ter os valores: $-l, \dots, 0, \dots, +l$. Entón se $l = 3$, os valores que poder ter m son: $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

A un electrón con $l = 3$ chámasele electrón f.

10. ¿Cantos orbitais existen no terceiro nivel enerxético dun átomo? Deles, ¿cantos son de cada tipo (s, p, d e f)?

Resolución:

O número de orbitais que existe en cada nivel enerxético é n^2 , entón no terceiro nivel enerxético dun átomo ($n = 3$) hai 9 orbitais (3^2). Deles 1 é s, 3 son p, e 5 son d como se pode ver na táboa:

n	l	Tipo de orbital	m	nº de orbitais
3	0	s	0	1
3	1	p	-1, 0, +1	3
3	2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5

11. Escribe os números cuánticos correspondentes a un orbital 3d e a un electrón 5s.

Resolución:

Orbital 3d: $n = 3$; $l = 2$; $m = -2, -1, 0, +1, +2$ (calquera deles).

Electrón 5s: $n = 5$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$ ou $+1/2$.

12. ¿Como se denominan os orbitais para os que $l = 2$?, ¿cantos deste tipo haberá nun nivel?, ¿por que?

Resolución:

Os orbitais para os que $l = 2$ denomínanse orbitais d. Nun nivel pode haber 5 orbitais d porque se $l = 2$, m pode valer $-2, -1, 0, +1, +2$, entón hai cinco orientacións distintas deste tipo de orbitais.

13. ¿Que se debe facer para que un electrón 2s pase a ser un electrón 3s? ¿Que sucede cando un electrón 3s pasa a ser un electrón 2s?

Resolución:

Para que un electrón 2s pase a ser un electrón 3s hai que excitalo, é dicir, hai que comunicarlle enerxía. Cando un electrón 3s pasa a ser un electrón 2s cede a enerxía que se lle comunicou para excitalo.

14. O elemento químico nitróxeno, de número atómico 7, dispón de tres electróns aloxados nos seus orbitais 2p. Das tres posibilidades que se indican a continuación: a) $2p_x^2 2p_y^1$. b) $2p_x^3$. c) $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Indica razoadamente cál consideras correcta e qué principios ou regras incumpren as que consideres incorrectas. (Selectividade COU. Set-91)

Resolución:

a) $2p_x^2 2p_y^1$: **incorrecta**, porque ten dous electróns no orbital $2p_x^2$ e aínda non ten ningún no $2p_z$, que ten a mesma enerxía. Incumpre o principio de máxima multiplicidade de Hund: “cando os electróns ocupan orbitais de igual enerxía (dexenerados), fano de xeito que ocupen o maior número de orbitais posible”.

b) $2p_x^3$: **incorrecta**, porque ten tres electróns nun mesmo orbital, o $2p_x$, incumprindo o principio de exclusión de Pauli: “nun átomo calquera non pode haber dous electróns cos catro números cuánticos iguais”, do que se deduce que só pode haber un máximo de dous electróns en cada orbital.

c) $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$: a distribución é **correcta** porque cumpre o principio de exclusión de Pauli e o de máxima multiplicidade de Hund que se citaron nos puntos anteriores.

15. Consideremos as dúas configuracións electrónicas correspondentes a átomos neutros: A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ e B) $1s^2 2s^2 2p^6 5s^1$. Indica cáles das seguintes afirmacións son verdadeiras e cáles son falsas: a) A primeira configuración corresponde ao átomo de sodio en estado fundamental. b) As dúas configuracións corresponden a átomos de elementos diferentes. c) Requírese enerxía para pasar da primeira configuración á segunda. d) Requírese menor enerxía para arrancar un electrón da segunda que da primeira.

Resolución:

a) **Verdadeira**. O sodio ten número atómico 11. Nesta configuración vemos os 11 electróns colocados nos orbitais en orde crecente de enerxía, como corresponde ao estado fundamental.

b) **Falsa**: se se trata de átomos neutros o número de electróns caracteriza ao elemento. Son átomos do mesmo elemento porque teñen o mesmo número de electróns.

c) **Verdadeira**: a enerxía empregaríase en excitar o electrón do orbital 3s, de menor enerxía, ao 5s, de maior enerxía.

d) **Verdadeira**: para arrancar un electrón excitado empregase menos enerxía que se estivese en estado fundamental posto que está máis lonxe do núcleo e menos atraído por este.

16. Razona se a estrutura electrónica externa $3s^2 3p^4$ representa a un gas nobre. (Selectividade COU. Set-91)*

Resolución:

Se se trata dun átomo neutro **non**, posto que ten seis electróns na capa máis externa e para que fose un gas nobre debería ter oito (ou dous no caso do helio).

17. Escribe o valor dos números cuánticos correspondentes ao último electrón do fósforo. (Selectividade COU. Xuñ-01)**

Resolución:

Comezamos por escribir a configuración electrónica para o átomo de fósforo:

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Vemos que o último electrón do fósforo é un electrón 3p entón:

$n = 3$

* Cuestión dun exercicio de catro puntos.

** Cuestión dun exercicio de tres cuestións.

$$l = 1$$

$m = -1, 0, +1$ (un calquera deles).

$s = -1/2$ ou $+1/2$.

18. a) Dos seguintes estados electrónicos, razoa cales non poden existir: 2p, 2d, 4s, 5f, 1p. b) Xustifica se están excitados ou non os átomos aos que corresponden as seguintes configuracións electrónicas: $1s^2 2p^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$; $1s^2 2s^2 2p^2$. (Selectividade COU. Xuñ-00)

Resolución:

a) Non poden existir os estados electrónicos:

- **2d:** se $n = 2$, o número cuántico l só pode valer $l = 0$ (orbital s) ou $l = 1$ (orbital p), pero nunca $l = 2$ (orbital d), que é o que temos neste caso.
- **1p:** se $n = 1$, o número cuántico l só pode valer $l = 0$ (orbital s), nunca $l = 1$ (orbital p), que é o que temos neste caso.

b) Se analizamos as configuracións electrónicas tendo en conta que os orbitais énchense en orde crecente de enerxía, podemos afirmar que:

- $1s^2 2p^1$: corresponde a un átomo en estado excitado, xa que temos un electrón no orbital 2p e ningún no 2s, que ten menor enerxía.
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$: corresponde a un átomo en estado excitado, xa que hai un electrón no orbital 3p sen que estea completo o 3s, que ten menor enerxía.
- $1s^2 2s^2 2p^2$: corresponde a un átomo en estado fundamental, os electróns están colocados nos orbitais en orde crecente de enerxía.

19. Escribe as configuracións electrónicas en estado fundamental dos seguintes ións: a) Na^+ . b) Tl^+ . c) O^{2-} . d) Fe^{3+} . e) Cu^+ . f) Cu^{2+} .

Resolución:

a) Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$

b) Tl^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

c) O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$

d) Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

e) Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

f) Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

20. Dadas as seguintes configuracións electrónicas máis externas: ns^1 ; $ns^2 np^1$; $ns^2 np^3$; $ns^2 np^6$. Identifica dous elementos de cada un dos grupos anteriores e razoa cales serán os estados de oxidación máis estables deses elementos. (Selectividade COU. Xuñ-01)***

Resolución:

ns^1 : Esta é a configuración electrónica da última capa dos elementos do grupo 1 ou alcalinos, por exemplo: **litio** e **sodio**. Por ter un só electrón na última capa teñen tendencia a perdelo para adquirir a configuración do gas nobre que os precede, polo tanto o estado de oxidación máis estable para estes elementos será: Li^+ e Na^+ .

*** Cuestión dun exercicio de dúas cuestións.

$ns^2 np^1$: Esta é a configuración electrónica da última capa dos elementos do grupo 13 ou térreos, por exemplo: **boro** e **aluminio**. Teñen tres electróns na última capa que tenden a perder para adquirir a configuración do gas nobre que os precede, polo tanto o estado de oxidación máis estable para estes elementos será: **B³⁺** e **Al³⁺**.

$ns^2 np^3$: Esta é a configuración electrónica da última capa dos elementos do grupo 15 ou nitroxenoideos, por exemplo: **nitróxeno** e **fósforo**. Teñen cinco electróns na última capa, polo que terán tendencia a captar tres electróns para adquirir a configuración do gas nobre máis próximo. Segundo isto, o estado de oxidación máis estable para estes elementos será: **N³⁻** e **P³⁻**.

$ns^2 np^6$: Esta é a configuración electrónica da última capa dos elementos do grupo 18 ou gases nobres, por exemplo: **argon** e **cripton**. A súa configuración con oito electróns na última capa é estable, polo que non terán tendencia a ceder nin a captar electróns. O seu estado de oxidación máis estable é **Ar** e **Kr**.

**21. a) ¿Que teñen en común na súa estrutura electrónica as especies químicas Ar, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺?
b) Ordena as especies químicas anteriores de menor a maior radio. Xustifica as respostas.
(Selectividade COU. Xuñ-99)**

Resolución:

a) A estrutura electrónica as especies químicas Ar, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ é a mesma xa que todos teñen 18 electróns que se distribuirán segundo a configuración: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. **Son isoelectrónicas.**

b) O número atómico (número de protóns do núcleo) aumenta na orde: Cl⁻ (Z = 17) < Ar (Z = 18) < K⁺ (Z = 19) < Ca²⁺ (Z = 20); aumenta a carga nuclear que atrae sempre ao mesmo número de electróns, polo que o radio diminúe nesta orde. Segundo isto podemos ordenar de menor a maior radio:

Ca²⁺ < K⁺ < Ar < Cl⁻.

22. Dos pares de átomos seguintes, indica razoadamente cal ten maior volume atómico: a) Sodio e rubidio. b) Potasio e calcio. c) Lantano e hafnio. d) Fósforo e arsénico. e) Xenon e cesio.

Resolución:

a) Sodio e rubidio: os dous elementos pertencen ao mesmo grupo, o dos metais alcalinos, sendo o sodio do terceiro período e o rubidio do quinto. Ten maior volume atómico o **rubidio** xa que ten un maior número de capas electrónicas.

b) Potasio e calcio: ambos pertencen ao mesmo período (o cuarto), pero difiren no número atómico: 19 para o potasio e 20 para o calcio. Aínda que o nivel electrónico máis externo é o mesmo, o que ten maior número atómico (o calcio) ten máis electróns periféricos, que estarán atraídos por unha carga nuclear maior non apantallada: ten máis carga nuclear efectiva e menor volume. Segundo isto, o **potasio** terá maior volume.

c) Lantano e hafnio: ambos pertencen ao mesmo período (o sexto), pero difiren no número atómico: 57 para o lantano e 72 para o hafnio. Aínda que o nivel electrónico máis externo é o mesmo, o que ten maior número atómico (o hafnio) ten maior carga nuclear efectiva e menor volume. Entón, é maior o volume do **lantano**. A diferenza de volume é máis apreciable que no caso doutros elementos contiguos na táboa, xa que entre eles atópanse os lantánidos, polo que o aumento da carga nuclear efectiva do hafnio respecto ao lantano é grande (contracción lantánida).

d) Fósforo e arsénico: os dous elementos pertencen ao mesmo grupo (o 15), sendo o fósforo do terceiro período e o arsénico do cuarto. Ten maior volume atómico o **arsénico**, xa que ten unha capa electrónica máis.

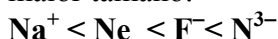
e) Xenon e cesio: o xenon é un gas nobre do quinto período e o cesio ten unha capa máis de electróns, polo que pertence ao sexto período. Entón o **cesio** ten maior volume atómico.

23. Considera as especies Ne, F⁻, N³⁻, Na⁺. ¿Que teñen todas en común? ¿En que se diferencian? Ordénaas de menor a maior tamaño. (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

A estrutura electrónica das especies químicas Ne, F⁻, N³⁻, Na⁺ é a mesma xa que todos teñen 10 electróns que se distribuirán segundo a configuración: 1s² 2s² 2p⁶. **Son isoelectrónicas.**

Diferéncianse no seu núcleo e no seu tamaño. O número atómico (número de protóns do núcleo) aumenta na orde: N³⁻ (Z = 7) < F⁻ (Z = 9) < Ne (Z = 10) < Na⁺ (Z = 11). Nesta orde aumenta a carga nuclear que atraerá sempre ao mesmo número de electróns, coa correspondente diminución de tamaño. Ordenando de menor a maior tamaño:



24. Para as configuracións electrónicas correspondentes a átomos neutros, que se escriben a continuación: a) 1s² 2s² 2p³; b) 1s² 2s² 2p⁵; c) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹; d) 1s² 2s² 2p⁶ 3s²; indica razoadamente: a) o grupo e o período aos que pertence cada elemento; b) qué elemento posúe maior radio atómico e cál menor. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

a) Coñecendo a configuración electrónica máis externa dun átomo podemos saber o grupo e o período aos que pertence o elemento correspondente.

- a) 1s² 2s² 2p³: é un elemento do **segundo período**, posto que o máximo nivel ocupado é o segundo. É un elemento representativo do **grupo 15** (nitroxenoideos), xa que a configuración para a súa última capa é 2s² 2p³.
- b) 1s² 2s² 2p⁵: é un elemento do **segundo período**, posto que o máximo nivel ocupado é o segundo. É un elemento representativo do **grupo 17** (grupo dos halóxenos), xa que a configuración para a súa última capa é 2s² 2p⁵.
- c) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹: é un elemento do **cuarto período**, posto que o máximo nivel ocupado é o cuarto. É un elemento representativo do **grupo 1** (grupo dos alcalinos), xa que a configuración para a súa última capa é 4s¹.
- d) 1s² 2s² 2p⁶ 3s²: é un elemento do **terceiro período**, posto que o máximo nivel ocupado é o terceiro. É un elemento representativo do **grupo 2** (grupo dos alcalinotérreos), xa que a configuración para a súa última capa é 3s².

b) De todos estes elementos, o que posúe **maior radio** atómico é o **(c)**, de configuración 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹, xa que ten maior número de capas electrónicas.

O de **menor radio** atómico é o **(b)**, de configuración 1s² 2s² 2p⁵, xa que dos dous que teñen só dúas capas electrónicas (a e b), este ten maior número atómico: máis electróns periféricos atraídos por unha carga nuclear maior non apantallada. Os electróns do átomo (b) están atraídos por unha carga nuclear efectiva maior, polo que o radio atómico de (b) será menor.

25. Contesta razoadamente ás seguintes preguntas: a) ¿Cal é o elemento que presenta a seguinte configuración electrónica: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴? b) ¿Cal é o elemento alcalino de maior tamaño? c) ¿Cal é o elemento que forma un ión dipositivo coa configuración electrónica [Kr] 4d⁶? (Selectividade COU. Set-95)

Resolución:

a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$: é un elemento do terceiro período, posto que o seu máximo nivel ocupado é o terceiro. É un elemento representativo do grupo 16 (grupo dos anfixenos), xa que a configuración para a súa última capa é $3s^2 3p^4$. Se consultamos a táboa periódica, vemos que o elemento do grupo 16 e do terceiro período é o **xofre**.

b) O elemento alcalino de maior tamaño será aquel que teña maior número de capas de electróns, polo tanto o que pertenza ao período máis alto. Se consultamos a táboa periódica e se non temos en conta o francio, por ser un elemento radioactivo, o elemento alcalino de maior tamaño será o **cesio**.

c) Analizamos a configuración dada: $[\text{Kr}] 4d^6$

No átomo neutro e fundamental, para que se comecen a encher os orbitais 4d xa ten que estar cheo o 5s. Entón, a configuración do átomo neutro e fundamental será: $[\text{Kr}] 5s^2 4d^6$. O elemento é un metal de transición do quinto período (último nivel ocupado) e do grupo 8. Consultando a táboa vemos que é o **rutenio**. Cando forma o ión dipositivo, perde dous electróns: os do orbital 5s.

Tamén chegamos á mesma conclusión sumando os electróns do cripton cos dous que se perderon e cos 6 que se atopan nos orbitais d: $Z = 36 + 2 + 6 = 44$. O número atómico $Z = 44$ corresponde ao rutenio.

26. ¿Como varía o radio atómico dos metais alcalinos? Razona a resposta. (Selectividade COU. Xuñ-01)**

Resolución:

Para os metais alcalinos, o radio atómico **aumenta ao descender no grupo** (ao aumentar o valor de Z), debido a que aumenta o número de capas electrónicas.

27. a) Define o potencial de ionización. b) Establece a súa relación co radio atómico. c) Explica a variación do potencial de ionización para os elementos do terceiro período da táboa periódica. (Selectividade COU. Xuñ-02)

Resolución:

a) Defínese o potencial de ionización como a **enerxía mínima necesaria para arrancar un electrón (o menos atraído) dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental**.

b) Canto **menor** sexa o **radio atómico maior** é o **potencial de ionización** porque canto máis pequeno é o átomo, os electróns están máis cerca do núcleo e a atracción deste sobre os electróns é maior, polo que hai que comunicar máis enerxía para arrancar un electrón.

c) Dentro dun mesmo período, neste caso o terceiro, o potencial de ionización **aumenta cara á dereita**. Explicase este aumento porque cara a dereita aumenta o número atómico sen aumentar o número de capas de electróns, polo tanto aumenta a carga nuclear efectiva e os os electróns están máis atraídos, sendo necesario comunicar máis enerxía para arrancalos.

28. Considera os tres elementos do sistema periódico: cloro, bromo, iodo. a) Escribe a configuración electrónica dos tres elementos. b) Asigna, razoadamente, cada un dos valores seguintes do potencial de ionización a cada un dos tres elementos anteriores: 10,4; 11,8 e 13,1 eV. (Selectividade COU. Set-95)

Resolución:

a) A partir do número atómico dos elementos dados podemos escribir as súas configuracións electrónicas:

Cl ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Br ($Z = 35$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

I ($Z = 53$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

b) Denomínase potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar un electrón dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental. O cloro, o bromo e o iodo pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica: o dos halóxenos. Ao descender nun grupo diminúe o potencial de ionización, porque aumenta o número de capas de electróns e con el o apantallamento do núcleo e o radio atómico, de xeito que os electróns externos están menos atraídos e son máis fáciles de arrancar. Segundo isto o menor dos potenciais corresponde ao I (máis abaixo no grupo) e o maior dos potenciais correspóndelle ao Cl (mais arriba no grupo). Polo tanto os potenciais de cada un son:

Cl: 13,1 eV

Br: 11,8 eV

I: 10,4 eV

29. Dos pares de átomos seguintes, indica cuál posúe maior potencial de ionización: a) Rubidio e estroncio. b) Sodio e rubidio. c) Silicio e fósforo. d) Argon e cripton.

Resolución:

Denomínase potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar un electrón dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental.

a) O rubidio e o estroncio pertencen ao mesmo período: o quinto. Como o número atómico do estroncio é unha unidade maior que o do rubidio, terá un electrón máis no último nivel e un protón máis no núcleo. Polo tanto, é maior o potencial de ionización do **estroncio** porque ten maior carga nuclear efectiva, os seus electróns están máis fortemente unidos ao núcleo e haberá que comunicar máis enerxía para arrancarlle un electrón.

b) O sodio e o rubidio pertencen ao mesmo grupo: o 1 ou dos alcalinos, entón teñen o mesmo número de electróns na última capa: un. O rubidio está no período quinto e o sodio no terceiro, entón ten menos capas de electróns o átomo de sodio, polo tanto, menor radio e o núcleo menos apantallado. É máis difícil arrancar o último electrón no sodio que no rubidio. Como hai que comunicar maior enerxía para arrancar un electrón ao sodio, o **sodio** terá maior potencial de ionización.

c) O silicio e o fósforo pertencen ao mesmo período: o terceiro. Como o número atómico do fósforo é unha unidade maior que o do silicio, terá un electrón máis no último nivel e un protón máis no núcleo. Polo tanto, é maior o potencial de ionización do **fósforo** porque a carga nuclear efectiva maior fai que os seus electróns estean máis fortemente unidos ao núcleo e haberá que comunicar máis enerxía para arrancarlle un electrón.

d) O argon e o cripton pertencen ao mesmo grupo: o 18 ou dos gases nobres, entón teñen o mesmo número de electróns na última capa: oito. O cripton está no período cuarto e o argon no terceiro, polo que ten menos capas de electróns o átomo de argon, polo tanto, menor radio e o núcleo menos apantallado, de xeito que é máis difícil arrancar un electrón da última capa do argon que do cripton. Como hai que comunicar maior enerxía para arrancar un electrón ao argon, o **argon** terá maior potencial de ionización.

30. Considera a familia dos elementos alcalinos. a) ¿Cal é a configuración electrónica máis externa común para estes elementos? b) Tendo en conta como varían periodicamente as súas propiedades, xustifica cuál dos elementos: cesio ou sodio, debe presentar maior tamaño atómico. c) ¿A cal destes elementos será máis fácil arrancarlle o seu electrón máis externo? Xustifica as respostas. (Selectividade COU. Set-91)

Resolución:

a) A configuración electrónica do último nivel ocupado nos elementos alcalinos é : ns^1

b) Comparando o cesio co sodio, ambos do grupo dos alcalinos, atopamos que o cesio está no sexto período e o sodio no terceiro. O **cesio** ten maior número de capas electrónicas, polo que terá maior radio atómico.

c) Dentro do grupo dos alcalinos será máis fácil arrancarlle o seu electrón máis externo ao elemento que teña máis capas de electróns porque terá o núcleo máis apantallado e, polo tanto, os electróns menos atraídos. Os elementos teñen máis capas de electróns canto maior sexa o período no que se colocan, entón será o **cesio**, que está no período 6 (se non temos en conta ao elemento radioactivo francio).

31. A enerxía de ionización do rubidio é 402,6 kJ/mol. Indica, despois de facer os cálculos necesarios, se a luz visible, ao incidir sobre os átomos de rubidio gasoso en estado fundamental, provocará a súa ionización. Dato: Luz visible: 400 nm-700 nm.

Resolución:

En primeiro lugar imos calcular a enerxía de ionización para os átomos de rubidio en J/átomo:

$$402,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{\text{kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = 6,68 \cdot 10^{-19} \text{ J/at}$$

Se a lonxitude de onda da luz visible varía entre 400 nm e 700 nm, a enerxía máxima que pode ter será a que se corresponde coa lonxitude de onda de 400 nm (xa que enerxía e lonxitude de onda son inversamente proporcionais). Calculamos este valor máximo:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9}} = 4,97 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

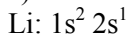
Vemos que $4,97 \cdot 10^{-19} \text{ J} < 6,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, entón a enerxía da luz visible **non provocará a ionización** dos átomos de rubidio gasosos e en estado fundamental.

32. O primeiro e segundo potenciais de ionización para o átomo de litio son respectivamente 520 e 7300 kJ/mol. Razona: a) A grande diferenza que existe entre os dous valores de enerxía. b) ¿Que elemento do sistema periódico presenta a mesma configuración electrónica que o ión monoatómico do Li. c) ¿Como varía o potencial de ionización para os elementos dun mesmo grupo? (Selectividade COU. Set-99)

Resolución:

Lembremos que se denomina primeiro potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar o electrón menos atraído dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental; e que se chama segundo potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para extraer un segundo electrón do ión formado ao arrancar un primeiro electrón.

a) O átomo de litio fundamental ten 3 electróns distribuídos segundo a configuración:



Cando se arranca un electrón (2s) comunicándolle 520 kJ/mol, fórmase o ión Li^+ de configuración:



En xeral, o exceso de carga positiva nos ións positivos como o Li^+ fai que os electróns estean máis atraídos e sexa máis difícil arrancar un segundo electrón. Ademais na configuración do Li^+ vemos que o único orbital do primeiro nivel, o 1s, está cheo (configuración do gas nobre He), feito que lle confire estabilidade e que fai que sexa difícil arrancar un segundo electrón. Todo isto explica que o segundo potencial de ionización sexa moito maior (7 300 kJ/mol).

b) A configuración electrónica do ión Li^+ coincide coa do gas nobre **helio**.

c) Os elementos dun mesmo grupo teñen a mesma configuración electrónica na súa capa máis externa, e diferéncianse no número de capas de electróns, que aumenta ao descender no grupo. En xeral, ao descender nun grupo diminúe a enerxía de ionización, xa que ao aumentar o número de capas de electróns aumentan o

apantallamento do núcleo e o radio atómico, de xeito que os electróns externos están menos atraídos e son máis fáciles de arrancar: hai que comunicar menos enerxía para arrancalos.

33. Dos pares de átomos dos elementos seguintes, indica cuál posúe maior afinidade electrónica: a) Cloro e xofre. b) Xofre e selenio.

Resolución:

A afinidade electrónica é a enerxía que libera un átomo en fase gasosa e en estado fundamental cando capta un electrón converténdose nun ión negativo gasoso. Comparando a dos pares citados:

a) O cloro e o xofre pertencen ao mesmo período: o terceiro; entón teñen o mesmo número de capas de electróns. O cloro ten un electrón máis que o xofre, entón ten maior carga nuclear efectiva, ademais de estar preto de adquirir a configuración de gas nobre. Deste xeito, o cloro ten máis tendencia a captar electróns e desprenderá máis enerxía cando esto ocorra: o **cloro** ten maior afinidade electrónica.

b) O xofre e o selenio pertencen ao mesmo grupo, o 16, polo que teñen a mesma configuración na súa capa máis externa. O xofre é un elemento do terceiro período e o selenio é do cuarto, polo tanto o selenio ten unha capa máis de electróns. Se o xofre ten menos capas de electróns, polo tanto menor radio e o seu núcleo menos apantallado, ten máis tendencia a captar un electrón externo e desprenderá máis enerxía cando o capte: o **xofre** ten máis afinidade electrónica.

34. As enerxías de ionización e as afinidades electrónicas dos gases nobres ¿serán altas ou baixas? Razóao.

Resolución:

Denomínase primeira enerxía de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar o electrón menos atraído dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental. Os gases nobres teñen unha configuración moi estable polo que teñen pouca tendencia a perder electróns e haberá que comunicarlle moita enerxía para arrancar un electrón, polo tanto, as enerxías de ionización dos gases nobres son **moi altas**.

A afinidade electrónica é a enerxía que libera un átomo en fase gasosa e en estado fundamental cando capta un electrón converténdose nun ión negativo gasoso. Os gases nobres teñen unha configuración moi estable polo que teñen pouca tendencia a captar electróns e polo tanto as súas afinidades electrónicas son **moi baixas**.

35. Dos pares de átomos dos elementos seguintes, indica cuál posúe maior electronegatividade: a) Fluor e cloro. b) Osíxeno e fluor. c) Fósforo e arsénico.

Resolución:

A electronegatividade é a tendencia que ten un átomo, enlazado con outro, a atraer cara a si os electróns de enlace.

a) O fluor e o cloro pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica, o 17 ou dos halóxenos, polo que teñen a mesma configuración na súa capa máis externa. O fluor é un elemento do segundo período e o cloro é do terceiro, polo tanto, o cloro ten unha capa máis de electróns. O fluor, por ter menos capas de electróns, terá menor radio e o seu núcleo menos apantallado, entón o ten máis tendencia que o cloro a atraer cara a si os electróns de enlace: o **fluor** posúe maior electronegatividade.

b) O osíxeno e o fluor pertencen ao mesmo período: o segundo; entón teñen o mesmo número de capas de electróns. O fluor ten un electrón máis que o osíxeno polo que o fluor ten maior carga nuclear efectiva,

ademais de estar preto de adquirir a configuración de gas nobre. Deste xeito, o fluor ten máis tendencia a atraer cara a si os electróns de enlace: o **fluor** posúe maior electronegatividade.

c) O fósforo e o arsénico pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica, o 15, polo que teñen a mesma configuración na súa capa máis externa. O fósforo é un elemento do terceiro período e o arsénico é do cuarto, polo tanto, o arsénico ten unha capa máis de electróns. O fósforo, por ter menos capas de electróns, terá menor radio e o seu núcleo menos apantallado, entón ten máis tendencia que o arsénico a atraer cara a si os electróns de enlace: o **fósforo** posúe maior electronegatividade.

36. A afinidade electrónica do iodo é $-3,06$ eV/átomo. Calcula a enerxía liberada ao ionizar 63,45 g de átomos de iodo gas, se os seus átomos están en estado fundamental. Expresa o resultado en kJ.

Resolución:

Formulando os factores de conversión axeitados, podemos calcular a enerxía liberada ao ionizar 63,45 g de iodo gas:

$$63,45 \text{ g de I} \cdot \frac{1 \text{ mol de átomos}}{126,9 \text{ g de I}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol de átomos}} \cdot \frac{-3,06 \text{ eV}}{1 \text{ átomo}} \cdot \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1 \text{ KJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-148 \text{ kJ}}$$

37. Comenta a veracidade ou falsidade das seguintes afirmacións, referidas aos átomos X e Z, pertencentes ao mesmo período da táboa periódica, sabendo que X é máis electronegativo que Z:
a) X ten menor enerxía de ionización que Z. b) Z ten menor afinidade electrónica que X. c) Z ten maior radio atómico que X. d) O par de electróns do enlace X-Z está desprazado cara a X. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

Infórmansenos de que X e Z son dous elementos do mesmo período da táboa periódica e que X é máis electronegativo que Z. A electronegatividade é a tendencia que ten un átomo, enlazado con outro, a atraer cara a si os electróns de enlace. Se X é máis electronegativo que Z pertencendo ao mesmo período debe de estar situado á dereita de Z posto que a electronegatividade nun período aumenta cara á dereita co aumento da carga nuclear efectiva e o acercamento á estrutura de gas nobre. Razoemos as afirmacións propostas:

a) A enerxía de ionización é a enerxía mínima necesaria para arrancar o electrón menos atraído dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental. A electronegatividade é unha propiedade directamente relacionada coa enerxía de ionización, de xeito que se a electronegatividade é alta tamén o é a enerxía de ionización. Se como dixemos X ten maior carga nuclear efectiva e está máis cerca da estrutura de gas nobre que Z, haberá que comunicar máis enerxía para arrancar un electrón a X que a Z. Segundo isto, X terá maior enerxía de ionización que Z e a frase é **falsa**.

b) A afinidade electrónica é a enerxía que libera un átomo en fase gasosa e en estado fundamental cando capta un electrón converténdose nun ión negativo gasoso. A electronegatividade é unha propiedade directamente relacionada coa afinidade electrónica, de xeito que se a electronegatividade é alta tamén o é a afinidade electrónica. Se X ten maior carga nuclear efectiva e está máis cerca da estrutura de gas nobre que Z, terá máis tendencia a captar un electrón a X que a Z e desprenderá maior enerxía cando o faga. Segundo isto, X terá maior afinidade electrónica que Z e a frase é **verdadeira**.

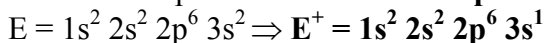
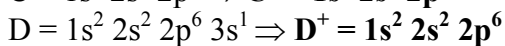
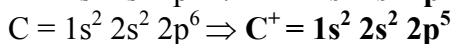
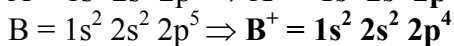
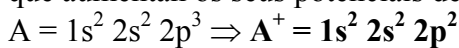
c) Partindo de que X ten maior carga nuclear efectiva que Z, X terá os seus electróns máis atraídos e menor radio que Z, polo que a frase é **verdadeira**.

d) A electronegatividade é a tendencia que ten un átomo, enlazado con outro, a atraer cara a si os electróns de enlace. Se X é máis electronegativo que Z os electróns dun enlace X-Z estarán desprazados cara a X, polo tanto, a frase é **verdadeira**.

38. Para as seguintes configuracións correspondentes a átomos neutros: A = 1s² 2s² 2p³. B = 1s² 2s² 2p⁵. C = 1s² 2s² 2p⁶. D = 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹. E = 1s² 2s² 2p⁶ 3s². a) Ordénaas de forma que aumente gradualmente o primeiro potencial de ionización, indicando a configuración electrónica de cada átomo ionizado. b) Indica cuál é o elemento que ten o segundo potencial de ionización máis elevado e escribe a configuración electrónica do átomo dobreamente ionizado. c) Indica qué elemento ten maior afinidade electrónica. d) Indica cuál é o elemento máis electronegativo. e) Indica os elementos que presentan carácter metálico e ordénaos de maior a menor. (Selectividade COU. Set-93)

Resolución:

Denomínase primeiro potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar o electrón menos atraído dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental. Observando as configuracións electrónicas dos átomos neutros e as dos ións que formarán cando se lle arranque un electrón podemos determinar a orde en que aumentan os seus potenciais de ionización:



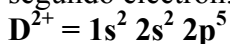
Canto maior sexa o número de capas de electróns máis apantallado estará o núcleo e haberá que comunicar menos enerxía para arrancarlle un electrón: menor potencial de ionización. Segundo isto, os elementos que teñen menor potencial de ionización son o E e o D, con tres capas de electróns fronte aos outros que teñen dúas. Destes dous, ten menor potencial de ionización o D porque, ademais de ter menor carga nuclear efectiva, consegue a configuración electrónica de gas nobre cando perde un electrón, polo que hai que comunicar pouca enerxía para arrancarlle un electrón.

Os elementos A, B e C pertencen ao mesmo período, aumentando a súa carga nuclear efectiva co número atómico na orde A < B < C, sendo este último un gas nobre. Polo tanto haberá que comunicar menor enerxía para arrancar un electrón ao átomo A que ao B, e menor enerxía no B que no C. O potencial de ionización aumentará na orde A < B < C.

Concluindo, o potencial de ionización aumenta na orde:



b) Chámase segundo potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para extraer un segundo electrón do ión formado ao arrancar un primeiro electrón. O elemento que ten un segundo potencial de ionización máis elevado é o **D**, xa que ao perder o seu primeiro electrón consegue a configuración electrónica de gas nobre, que lle dá estabilidade ao ión formado e fai que se teña que comunicar moita enerxía para arrancar un segundo electrón. A configuración electrónica do átomo dobreamente ionizado sería:



c) A afinidade electrónica é a enerxía que libera un átomo en fase gasosa e en estado fundamental cando capta un electrón converténdose nun ión negativo gasoso. O elemento que terá maior afinidade electrónica é o **B**, xa que gañando un electrón consegue unha configuración electrónica de gas nobre, polo que desprenderá máis enerxía cando o faga (aumento de estabilidade).

d) A electronegatividade é a tendencia que ten un átomo, enlazado con outro, a atraer cara a si aos electróns de enlace. O elemento máis electronegativo é o **B**, porque é pequeno (só dúas capas de electróns, núcleo

pouco apantallado) e porque tendo sete electróns na última capa está moi preto de conseguir a configuración electrónica de gas nobre, co que ten máis tendencia a atraer os electróns de enlace cara a si.

e) Os metais caracterízanse por exercer pouca atracción sobre os electróns externos nos seus átomos. Isto implica valores baixos de enerxía de ionización, afinidade electrónica e electronegatividade. Ademais compórtanse como axentes reductores por ter tendencia a formar ións positivos. Segundo isto, entre os elementos citados son metais o **D** e o **E**. Deles o de maior carácter metálico é o **D**, porque, como xa dixemos, ten máis tendencia a perder o seu electrón máis externo. Ordenando de maior a menor carácter metálico:

D > E

39. Desde un punto de vista electrónico, ¿que se entende por reductor? ¿Como varía o carácter reductor no sistema de períodos? ¿E no sistema de grupos? (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:

Un reductor facilita que outra especie se reduza, que gañe electróns. Polo tanto, un reductor ten tendencia a perder electróns.

Nos períodos o carácter reductor **aumenta cara á esquerda**. Cara á esquerda aumenta o radio e diminúe a carga nuclear efectiva coa diminución do número atómico, polo que os electróns están menos atraídos e son máis fáciles de ceder.

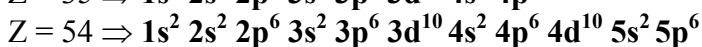
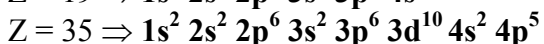
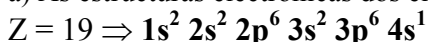
Nos grupos o carácter reductor **aumenta cara a abaixo**, posto que aumenta o número de capas de electróns co que o núcleo, máis apantallado, atrae menos aos electróns da última capa e o átomo perde electróns con máis facilidade.

PROBLEMAS E CUESTIÓNS DE SELECTIVIDADE

- Tres elementos teñen de números atómicos 19, 35 e 54 respectivamente. Indica razoadamente: a) As súas estruturas electrónicas. b) Grupo e período ao que pertencen. c) ¿Cal ten maior afinidade electrónica? d) ¿Cal ten menor potencial de ionización? (*Xuñ-97 e Xuñ-00*)

Resolución:

a) As estruturas electrónicas dos elementos citados son:



b) A partir da configuración electrónica podemos determinar o grupo e o período ao que pertencen:

$Z = 19 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$: é un elemento do **cuarto período**, posto que o máximo nivel ocupado é o cuarto. É un elemento representativo do **grupo 1** (grupo dos alcalinos), xa que a configuración para a súa última capa é $4s^1$.

$Z = 35 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$: é un elemento do **cuarto período**, posto que o máximo nivel ocupado é o cuarto. É un elemento representativo do **grupo 17** (grupo dos halóxenos), xa que a configuración para a súa última capa é $4s^2 4p^5$.

$Z = 54 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$: é un elemento do **quinto período**, posto que o máximo nivel ocupado é o quinto. É un elemento representativo do **grupo 18** (grupo dos gases nobres), xa que a configuración para a súa última capa é $5s^2 5p^6$.

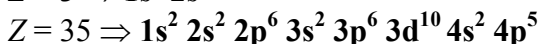
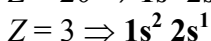
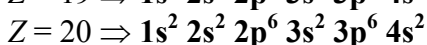
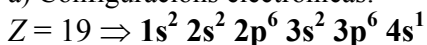
c) A afinidade electrónica é a enerxía que libera un átomo en fase gasosa e en estado fundamental cando capta un electrón converténdose nun ión negativo gasoso. O elemento que ten maior afinidade electrónica dos citados é o de $Z = 35$, xa que se gaña un electrón consegue a configuración de gas nobre.

Denomínase primeira enerxía de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar un electrón dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental. Dos elementos citados, o $Z = 19$ é o que ten menor enerxía de ionización, xa que ao perder un electrón adquire unha configuración estable de gas nobre sendo necesaria pouca enerxía para arrincalo.

- Para os elementos de números atómicos 19, 20, 3 e 35. a) Escribe as configuracións electrónicas correspondentes a cada un. b) Define o concepto de enerxía de ionización e compara, razoadamente, as correspondentes aos elementos de números atómicos 3 e 19. c) Define o concepto de electroafinidade e compara, razoadamente, a correspondente aos elementos de números atómicos 20 e 35. d) Compara e razo o radio atómico dos elementos de números atómicos 3 e 19. (Set-98)

Resolución:

a) Configuracións electrónicas:



b) Denomínase enerxía de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar o electrón menos atraído dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental.

Os elementos de números atómicos 3 e 19 son o litio e o potasio respectivamente. Os dous pertencen ao mesmo grupo: o 1 ou dos alcalinos, entón teñen o mesmo número de electróns na última capa: un. O potasio está no período cuarto e o litio no segundo, entón o potasio ten maior número de capas electrónicas, maior radio e o núcleo máis apantallado que o litio. Polo tanto é máis fácil arrancar o último electrón do potasio que do litio. Como hai que comunicar menor enerxía para arrancarlle un electrón ao átomo de potasio que ao de litio, o **potasio ($Z = 19$) terá menor potencial de ionización que o litio ($Z = 3$).**

c) Denomínase electroafinidade á enerxía que libera un átomo en fase gasosa e en estado fundamental cando capta un electrón converténdose nun ión negativo gasoso.

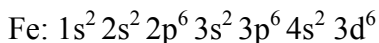
Os elementos de números atómicos 20 e 35 son o calcio e o bromo respectivamente. Os dous pertencen ao mesmo período, o cuarto, entón teñen o mesmo número de capas de electróns. O bromo ten maior número atómico que o calcio e o mesmo número de capas, entón ten maior carga nuclear efectiva. Por outra banda, o bromo ten moita tendencia a captar un electrón porque así consegue a configuración de gas nobre, fronte ao calcio que para conseguir esta configuración tería que perder os dous electróns da última capa. Segundo isto, o bromo ten máis tendencia a captar un electrón e desprenderá máis enerxía cando esto ocorra: o **bromo ($Z = 35$) ten maior afinidade electrónica que o calcio ($Z = 20$).**

d) Como xa dixemos, os elementos de números atómicos 3 e 19 son o litio e o potasio respectivamente. Os dous pertencen ao mesmo grupo: o 1 ou dos alcalinos, entón teñen o mesmo número de electróns na última capa: un. O potasio está no período cuarto e o litio no segundo, entón o potasio ten maior número de capas electrónicas, o **potasio ($Z = 19$) ten maior radio atómico que o litio ($Z = 3$).**

- O ferro forma dous catións estables con estado de oxidación +2 e +3 ¿Cales serán as configuracións electrónicas completas dos ditos catións? ¿E en forma abreviada? Razóao. (Set-99)

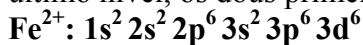
Resolución:

O ferro ten un número atómico $Z = 26$. Se facemos a súa configuración electrónica obtemos:

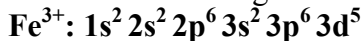


A partir desta configuración electrónica podemos obter a configuración electrónica dos seus ións monoatómicos, tendo en conta os electróns que gañou ou perdeu.

No caso do Fe^{2+} , o Fe perdeu dous electróns. Como os electróns pérdense na orde: np , ns , $(n-1)d$, onde n é o último nivel, os dous primeiros que perde o ferro son os 4s. A configuración do ión será:



No ión Fe^{3+} hai un electrón menos que no Fe^{2+} , perdeu un electrón máis que, segundo a orde citada antes, será un 3d. A configuración deste ión é a que segue:



Para facer a configuración electrónica en forma abreviada, escríbese o gas nobre que precede ao elemento, entre corchetes, e a continuación o resto da configuración:

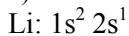


- **O primeiro e segundo potencial de ionización para o átomo de litio son, respectivamente, 520 e 7300 kJ/mol. Razoa:** a) A grande diferenza que existe entre ambos valores de enerxía. b) ¿Que elemento presenta a mesma configuración electrónica que a primeira especie iónica? c) ¿Como varía o potencial de ionización para os elementos do mesmo grupo? (*Xuñ-01*)

Resolución:

Lembremos que se denomina primeiro potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para arrancar o electrón menos atraído dun átomo en fase gasosa e en estado fundamental; e que se chama segundo potencial de ionización á enerxía mínima necesaria para extraer un segundo electrón do ión formado ao arrancar un primeiro electrón.

a) O átomo de litio fundamental ten 3 electróns distribuídos segundo a configuración:



Cando se arranca un electrón (2s) comunicándolle 520 kJ/mol, fórmase o ión Li^+ de configuración:



En xeral, o exceso de carga positiva nos ións positivos como o Li^+ fai que os electróns estean máis atraídos e sexa máis difícil arrancar un segundo electrón. Ademais na configuración do Li^+ vemos que o único orbital do primeiro nivel, o 1s, está cheo (configuración do gas nobre He), feito que lle confire estabilidade e que fai que sexa difícil arrancar un segundo electrón. Todo isto explica que o segundo potencial de ionización sexa moito maior (7300 kJ/mol).

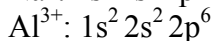
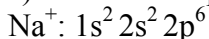
b) A configuración electrónica do ión Li^+ coincide coa do gas nobre **helio**.

c) Os elementos dun mesmo grupo teñen a mesma configuración electrónica na súa capa máis externa, e diferéncianse no número de capas de electróns, que aumenta ao descender no grupo. En xeral, ao descender nun grupo diminúe a enerxía de ionización, xa que ao aumentar o número de capas de electróns aumentan o apantallamento do núcleo e o radio atómico, de xeito que os electróns externos están menos atraídos e son máis fáciles de arrancar: hai que comunicar menos enerxía para arrancalos.

- **a) Razoa cál dos dous ións que se indican ten maior radio iónico: Na^+ e Al^{3+} . b) ¿Cantos electróns pode haber con $n = 3$ nun mesmo átomo? ¿En que principio se basea? (*Xuñ-02*)**

Resolución:

a) Comezamos por facer a configuración electrónica destes ións:



Os dous ións presentan a mesma configuración electrónica, é dicir, son especies isoelectrónicas que só se diferencian no seu núcleo e no seu tamaño. O número atómico (número de protóns do núcleo) do Al^{3+} ($Z = 13$) é maior que o do Na^+ ($Z = 11$). Como o Al^{3+} ten maior carga nuclear para atraer ao mesmo número de electróns, o seu tamaño será menor e o Na^+ será o que ten maior radio iónico.

b) O número de orbitais que existe en cada nivel enerxético é n^2 . No terceiro nivel enerxético dun átomo ($n = 3$) hai 9 orbitais (3^2). Deles 1 é tipo s, 3 son tipo p, e 5 son tipo d como se pode ver na táboa:

n	l	Tipo de orbital	m	nº de orbitais
3	0	s	0	1
3	1	p	-1, 0, +1	3
3	2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5

Segundo o **principio de exclusión de Pauli**, nun átomo calquera non pode haber dous electróns cos catro números cuánticos iguais. Como os tres primeiros números cuánticos definen un orbital, dous electróns que se atopan nun mesmo orbital deben diferenciarse no número cuántico de spin. Posto que o número cuántico de spin só pode tomar dous valores ($+1/2$ ou $-1/2$), nun orbital pode haber un máximo de dous electróns co número cuántico de spin oposto. Polo tanto, nos 9 orbitais do nivel $n = 3$ atoaremos como máximo **18 electróns**.

- a) Indica o significado dos números cuánticos que caracterizan un electrón. b) Escribe os catro números cuánticos correspondentes a cada un dos electróns 2p do átomo de carbono. (Set-02)

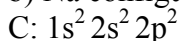
Resolución:

a) n : número cuántico principal. Toma valores: 1, 2, 3, 4..... ∞ . Está relacionado co volume efectivo do orbital e co nivel enerxético. Canto maior sexa n maior volume terá o orbital e maior enerxía lle corresponde.

l : número cuántico secundario. Toma valores: 0, 1, 2,..... $n - 1$. Está relacionado coa forma dos distintos orbitais. As distintas formas dos orbitais désígnanse mediante letras: $l = 0 \Rightarrow$ orbital s; $l = 1 \Rightarrow$ orbital p; $l = 2 \Rightarrow$ orbital d; $l = 3 \Rightarrow$ orbital f; $l = 4 \Rightarrow$ orbital g; etc.

m : número cuántico magnético. Toma valores: $-l$0..... $+l$. Está relacionado coa orientación dos orbitais no espacio. Existen tantas orientacións como valores de m :

b) Na configuración electrónica do átomo de carbono, atopamos dous electróns 2p:



O número cuántico principal para estes electróns será $n = 2$.

O número cuántico secundario é $l = 1$, que se corresponde cos orbitais tipo p.

O número cuántico magnético pode ser $m = -1$, $m = 0$ ou $m = 1$, calquera deles, pero distinto para cada un dos dous electróns para que se cumpra o principio de máxima multiplicidade de Hund: “cando os electróns ocupan orbitais de igual enerxía (dexenerados), fano de xeito que ocupen o maior número de orbitais posible”.

O número cuántico de spin tomará un dos valores: $s = +1/2$ ou $s = -1/2$ para cada un deles.

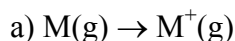
Por exemplo, os dous electróns 2p do carbono poderían ter os seguintes números cuánticos:

(2, 1, -1, +1/2) e (2, 1, 0, +1/2)

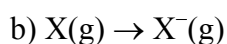
TEMA 2: ENLACE QUÍMICO

1. Considera as seguintes etapas na formación dun composto iónico: a) $M(g) \rightarrow M^+(g)$. b) $X(g) \rightarrow X^-(g)$. c) $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$. Indica e define as magnitudes termodinámicas que se poñen en xogo en cada un dos procesos, dicindo se serán exotérmicas ou endotérmicas. (*Selectividade COU. Xuñ-98*)

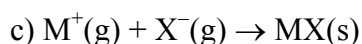
Resolución:



A magnitude termodinámica posta en xogo neste proceso é a **enerxía de ionización**: enerxía necesaria para arrancar o electrón menos atraído a un átomo en estado fundamental e gasoso. Neste proceso hai que comunicar enerxía ao sistema, entón será un proceso **endotérmico**.

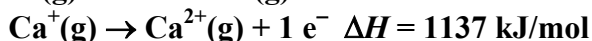
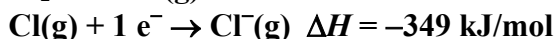
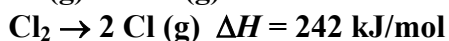
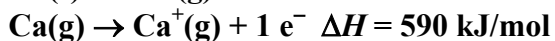


A magnitude termodinámica posta en xogo neste proceso é a **afinidade electrónica**: enerxía desprendida cando un átomo en estado fundamental e gasoso capta un electrón. Neste proceso o sistema desprende enerxía, entón será un proceso **exotérmico**.



A magnitude termodinámica posta en xogo neste proceso é a **enerxía de rede** ou enerxía reticular: enerxía desprendida ao formarse un mol de cristal iónico a partir dos seus ións compoñentes en estado gasoso. Neste proceso o sistema desprende enerxía, entón será un proceso **exotérmico**.

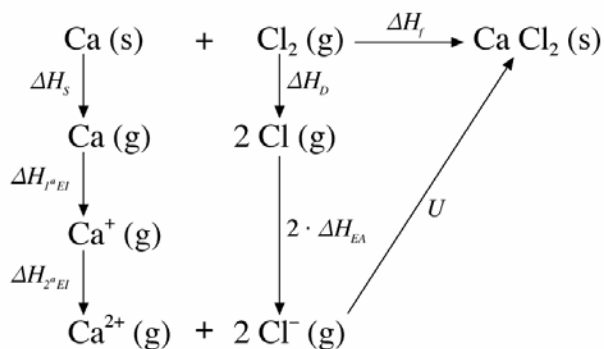
2. A partir dos seguintes datos demostra, aplicando o ciclo de Born-Haber, por qué cando reacciona o cloro co calcio se forma $CaCl_2(s)$ e non $CaCl(s)$, pese a que se necesite moita enerxía para pasar do Ca^+ a Ca^{2+} :



Resolución:

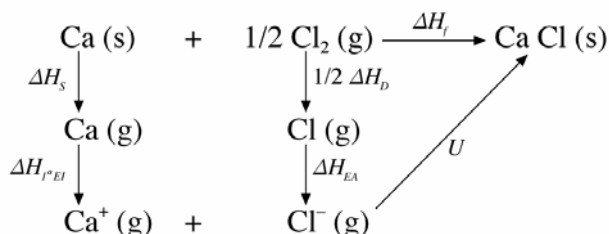
Imos formular o ciclo de Born-Haber para os dous compostos e calcular a entalpía de formación en cada caso.

Para o $CaCl_2$:



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= \Delta H_s + \Delta H_{1^{\circ}EI} + \Delta H_{2^{\circ}EI} + \Delta H_D + 2 \cdot \Delta H_{EA} + U \\
 \Delta H_f &= 178 + 590 + 1137 + 242 + 2(-349) + (-2255) = -806 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta H_f(\text{CaCl}_2\text{(s)}) &= -806 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Para o CaCl:



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= \Delta H_s + \Delta H_{1^{\circ}EI} + \frac{1}{2} \Delta H_D + \Delta H_{EA} + U \\
 \Delta H_f &= 178 + 590 + \frac{1}{2} \cdot 242 + (-349) + (-717) = -806 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta H_f(\text{CaCl(s)}) &= -177 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Vemos como é enerxicamente máis favorable a formación de CaCl₂ que de CaCl.

3. Para os elementos químicos A e B de números atómicos 20 e 35, respectivamente, indica razoadamente, para cada un deles: a) Configuración electrónica; b) Carácter metálico ou non metálico; c) Ións máis estables; d) Fórmula do composto formado por A e B; e) Propiedades do dito composto. (*Selectividade COU. Xuñ-97*)

Resolución:

a) A (Z = 20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
 B (Z = 35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

b) Observando a configuración electrónica do último nivel ocupado, sabemos que o elemento A é un elemento do grupo 2; entón **A é metal**. Do mesmo xeito, apreciamos que o elemento B é do grupo 17; entón **B é non metal**.

c) O elemento A ten tendencia a perder dous electróns. O elemento B ten tendencia a gañar un electrón. En ambos casos explícase esta tendencia porque así conseguen unha configuración electrónica máis estable ou configuración de gas nobre. Segundo isto, os ións máis estables serán:

$A^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 $B^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

d) O composto formado por A e B será: **AB₂**

e) O composto AB_2 é un composto iónico, polo tanto terá as seguintes propiedades:

- Forma redes cristalinas.
- Ten puntos de fusión e ebulición elevados.
- É duro.
- É fráxil
- Disólvese ben en disolventes polares (como por exemplo a auga).
- Non conduce a corrente eléctrica en estado sólido, pero si conduce a corrente eléctrica fundido ou disolto.

4. Comenta as afirmacións:

- A enerxía de rede dun composto iónico aumenta coa distancia interiónica.
- A enerxía de rede dun composto iónico non depende da carga dos ións.
- O índice de coordinación é sempre igual para o anión e para o catión da rede.
- O número de anións e catións que hai nun cristal de cloruro de calcio é o mesmo.
- O cloruro de cesio conduce ben a electricidade en estado sólido.
- O enlace iónico fórmase por transferencia de pares de electróns.
- O cloruro de cesio ten maior enerxía de rede que o cloruro de sodio.

Resolución:

a) A enerxía de rede é a enerxía desprendida cando se forma un mol de cristal iónico a partir dos seus ións compoñentes en estado gasoso. Tendo en conta que estas atraccións son electrostáticas, a enerxía de rede aumenta (en valor absoluto) ao diminuír distancia entre ións. Segundo isto, non é certo que a enerxía de rede aumente coa distancia interiónica: a afirmación é **falsa**.

b) A enerxía de rede é a enerxía desprendida cando se forma un mol de cristal iónico a partir dos seus ións compoñentes en estado gasoso. Tendo en conta que estas atraccións son electrostáticas a enerxía de rede aumenta (en valor absoluto) ao aumentar a carga dos ións. Non é certo que a enerxía de rede sexa independente da carga dos ións: a afirmación é **falsa**.

c) O índice de coordinación é o número de ións dun signo que se sitúan ao redor dun ión de signo oposto. Este índice non ten que ser o mesmo para o anión e o catión dun determinado composto, depende do tipo de rede na que cristalice, polo que a afirmación dada é **falsa**.

d) O cloruro de calcio ten por fórmula: $CaCl_2$. Esta fórmula é unha fórmula empírica que indica a proporción dos ións no cristal neutro: dous anións Cl^- por cada catión Ca^{2+} . Non hai o mesmo número de anións que de catións no cristal de cloruro de calcio: a afirmación é **falsa**.

e) O cloruro de cesio é un composto iónico, polo tanto conducirá ben a corrente eléctrica fundido ou disolto e non a conducirá en estado sólido, onde os ións non teñen mobilidade. A afirmación é **falsa**.

f) O enlace iónico fórmase por transferencia de electróns, non de pares de electróns, entón a frase é **falsa**.

g) A enerxía de rede aumenta (en valor absoluto) ao aumentar a carga dos ións e ao diminuír o seu radio. O cloruro de cesio e o cloruro de sodio teñen o mesmo tipo de anións e diferéncianse nos catións, ambos coa mesma carga pero de distinto tamaño. O ión Cs^+ e o ión Na^+ pertencen ao mesmo grupo do sistema periódico, o Cs^+ ten máis capas de electróns que o Na^+ , polo que ten maior radio. Un dos ións do cloruro de cesio é máis grande, entón o cloruro de cesio ten menor enerxía de rede. A frase é **falsa**.

5. Calcula a calor de formación, en kJ/mol, para o fluoruro de litio sólido, partindo dos seguintes datos: Enerxía de ionización do átomo de litio = 5,39 eV. Afinidade electrónica do átomo de fluor = -3,47 eV. Enerxía de disociación da molécula de fluor = 155 kJ/mol. Calor de sublimación do litio = 161 kJ/mol; Enerxía de rede = -1020 kJ/mol.

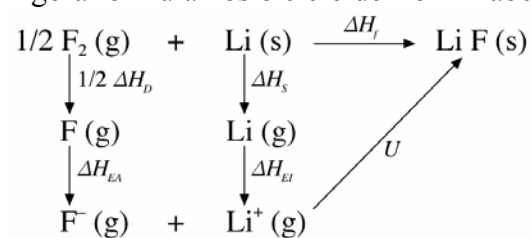
Resolución:

En primeiro lugar converteremos a kJ/mol os datos que non están nesta unidade:

$$\Delta H_{EI}(\text{Li}) = \frac{5,39 \text{ eV}}{\text{átomo}} \cdot \frac{1,60 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 519 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{EA}(\text{F}) = \frac{3,47 \text{ eV}}{\text{átomo}} \cdot \frac{1,60 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = -334 \text{ kJ/mol}$$

Agora formulamos o ciclo de Born-Haber:



$$\Delta H_f = \frac{1}{2} \Delta H_D + \Delta H_{EA} + \Delta H_s + \Delta H_{EI} + U$$

$$\Delta H_f = \frac{1}{2} \cdot 155 + (-334) + 161 + 519 + (-1020) = -597 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{LiF}(\text{s})) = -597 \text{ kJ/mol}$$

6. Analiza que composto terá maior dureza, o cloruro de magnesio ou o bromuro de calcio.

Resolución:

Os dous son compostos iónicos. Os ións que os forman o cloruro de magnesio son: Cl^- e Mg^{2+} . Os ións que forman o bromuro de calcio son: Br^- e Ca^{2+} .

Comparando os dous aniións vemos que teñen a mesma carga e que os dous pertencen ao mesmo grupo. Como o Br^- está nun período superior ten unha capa máis de electróns, polo que ten maior radio que o Cl^- .

Comparando os dous catións podemos observar que teñen a mesma carga e pertencen ao mesmo grupo. O ión Ca^{2+} está nun período superior, entón ten unha capa máis de electróns e o seu radio é maior que o do Mg^{2+} .

Se a enerxía de rede é maior canto menor sexa o radio dos ións, o **cloruro de magnesio**, cos seus ións de menor radio, terá maior enerxía de rede que o bromuro de calcio e, polo tanto, será máis forte a atracción entre os seus ións e maior a súa dureza.

7. Indica moi brevemente por qué o cloruro de sodio se dissolve en auga e non en tetracloruro de carbono. (*Selectividade COU. Set-94*)*

Resolución:

O cloruro de sodio é un **composto iónico** e como tal disólvese ben en disolventes polares como a auga. Os seus ións atraen ás moléculas do disolvente polo extremo que ten carga oposta á súa e establecen enlaces débiles con elas. Como a enerxía liberada na formación destes enlaces é maior que a enerxía de rede do composto, este remata por esborroarse. Polo mesmo, o cloruro de sodio non se dissolve en líquidos apolares como o tetracloruro de carbono, xa que as súas moléculas non son capaces de establecer interaccións fortes cos ións e estes permanecen nas súas posicións.

* Cuestión dun exercicio de tres cuestións.

8. Ordea os seguintes compostos na orde crecente dos seus puntos de fusión: KBr, NaBr, Al₂O₃. (Selectividade COU. Xuñ-01)*

Resolución:

Os tres compostos son compostos iónicos. Canto maior sexa a enerxía de rede do composto, maior é a unión entre ións e máis alto será o seu punto de fusión. Como a enerxía de rede depende do radio e da carga dos ións que forman os compostos, debemos comparar estes ións para ordenar os seus puntos de fusión.

Se comparamos os catións: K⁺, Na⁺ e Al³⁺, vemos que K⁺ e Na⁺ teñen a mesma carga (+1) que é menor que a do Al³⁺ (+3). En canto ao seu tamaño, o K⁺ é maior que o Na⁺ porque, estando no mesmo grupo, o K⁺ ten unha capa máis de electróns. Por outra banda, o Na⁺ e o Al³⁺ son especies isoelectrónicas, polo que o Al³⁺ é máis pequeno porque ten unha maior carga nuclear para atraer aos mesmos electróns. Así o tamaño diminúe na orde: K⁺ > Na⁺ > Al³⁺.

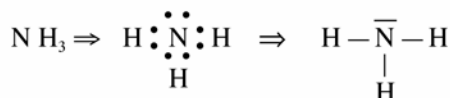
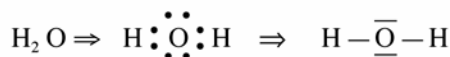
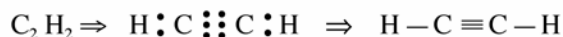
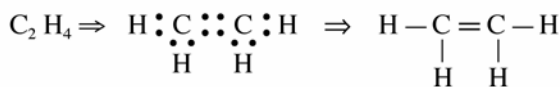
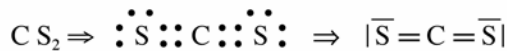
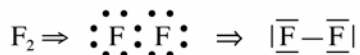
Se comparamos os anións: Br⁻ e O²⁻, atopamos que é maior a carga do O²⁻ (-2), que a do Br⁻ (-1). No que se refire ao tamaño, é maior o Br⁻ porque ten máis capas de electróns que o anión O²⁻. O tamaño diminúe na orde: Br⁻ > O²⁻.

Tendo en conta a carga e o tamaño dos ións e que a enerxía de rede é maior canto menor sexa o radio dos ións e maior a súa carga, a enerxía de rede aumenta na orde: **KBr < NaBr < Al₂O₃** e esta será a orde crecente de puntos de fusión.

9. Das seguintes moléculas: F₂, CS₂, C₂H₄, C₂H₂, H₂O, NH₃. a) ¿Cales presentan enlaces sinxelos? b) ¿En cales existe algún dobre enlace? c) ¿En cales existe algún triple enlace? Explicao razoadamente. (Selectividade COU. Set-94)

Resolución:

a) As estruturas de Lewis indicannos as unións que existen entre os átomos nestas moléculas:



Nestas estruturas podemos ver que presentan enlaces sinxelos as moléculas: **F₂, C₂H₄, C₂H₂, H₂O e NH₃**.

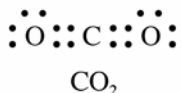
b) Observando as estruturas de Lewis vemos que existen enlaces dobres nas moléculas: **CS₂ e C₂H₄**.

c) Observando as estruturas de Lewis vemos que existe un triple enlace na molécula: **C₂H₂**.

10. Escribe as estruturas de Lewis (electrón-punto) para as moléculas de CO₂ e F₂O. Explica a súa forma xeométrica e a súa posible polaridade. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

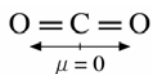
Comezamos por escribir as estruturas de Lewis:



Para explicar a forma xeométrica e a polaridade destas moléculas podemos empregar a teoría da repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) segundo a que os electróns da capa de valencia dun átomo, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible, para que a repulsión entre eles sexa mínima.

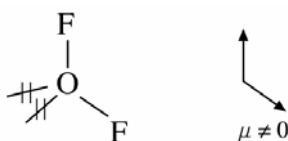
No **CO₂** o carbono forma dous enlaces dobres cos átomos de osíxeno. Consideramos cada enlace dobre como un par de electróns (os pares de electróns que forman os enlaces múltiples considéranse como un

único par de electróns cando se distribúen), polo que teremos dous pares de electróns ao redor do átomo central que se colocarán opostos para que a repulsión entre eles sexa mínima. A xeometría será **lineal**. Nesta molécula temos dous enlaces C=O polares, que supoñen dous vectores momento dipolar do mesmo módulo e de sentido contrario que se anulan facendo que a molécula sexa **apolar**.



Na molécula de F₂O os catro pares de electróns que hai ao redor do osíxeno distribúense tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como dous dos pares non son enlazantes, a xeometría será **angular**. Debido á repulsión que exercen os dous pares de electróns non enlazantes sobre os enlazantes, os ángulos de enlace serán menores que os internos dun tetraedro.

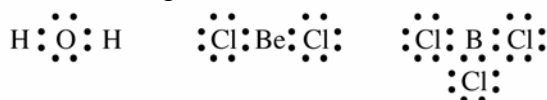
Os dous enlaces F-O son polares e, pola xeometría da molécula, non se anulan os seus momentos dipolares, resultando unha molécula **polar**.



11. Para as seguintes moléculas en estado gasoso: H₂O; BeCl₂; BCl₃. Indica razoadamente: a) Número de pares electrónicos no contorno do átomo central. b) Número de pares enlazantes e non enlazantes (libres). Xeometría da molécula. (Selectividade COU. Xuñ-93)

Resolución:

Comezamos por escribir as estruturas de Lewis:



a) Nestas estruturas vemos o número de pares de electróns no contorno do átomo central:

H₂O: O átomo central de osíxeno ten **catro** pares de electróns no seu contorno.

BeCl₂: O átomo central de berilio ten **dous** pares de electróns no seu contorno.

BCl₃: O átomo central de boro ten **tres** pares de electróns no seu contorno.

b) Observando as estruturas de Lewis tamén vemos o número de pares enlazantes e non enlazantes:

H₂O: ten **dous** pares de electróns enlazantes e outros **dous** non enlazantes.

BeCl₂: ten **dous** pares de electróns enlazantes e **ningún** non enlazante.

BCl₃: ten **tres** pares de electróns enlazantes e **ningún** non enlazante.

A partir destas observacións e empregando a teoría da repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) podemos predicir a xeometría destas moléculas. Lembremos que a TRPECV supón que os electróns da capa de valencia do átomo central, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible, para que a repulsión entre eles sexa mínima.

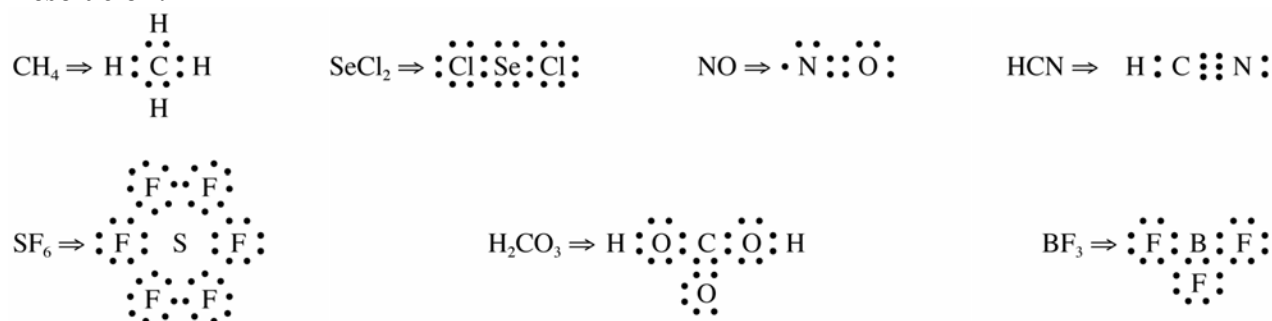
H₂O: os catro pares de electróns da capa de valencia do osíxeno distribúense tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como dous dos pares non son enlazantes, a xeometría será **angular**. Debido á repulsión que exercen os dous pares de electróns non enlazantes sobre os enlazantes, os ángulos de enlace serán menores que os internos dun tetraedro.

BeCl₂: os dous pares de electróns da capa de valencia do berilio distribúense linealmente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como non ten pares non son enlazantes, a xeometría será **lineal**.

BCl_3 : os tres pares de electróns da capa de valencia do boro distribúense, para que a repulsión entre eles sexa mínima, dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero. Como non ten pares de electróns non enlazantes, a xeometría será **plana triangular**.

12. Escribe as estruturas de Lewis para as moléculas de metano, dicloruro de selenio, monoóxido de nitróxeno, ácido cianhídrico, hexafluoruro de xofre, ácido carbónico e trifluoruro de boro. Sinala se hai algún caso no que non se cumpra a regra do octeto.

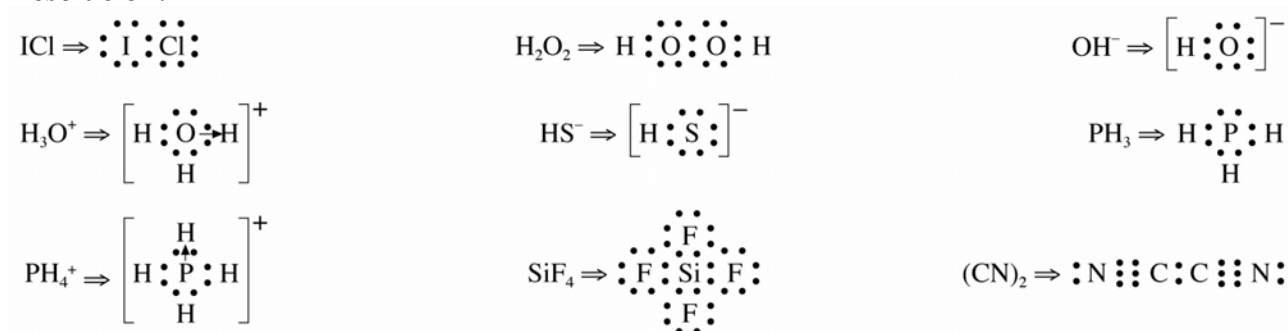
Resolución:



Non se cumpre a regra do octeto nas moléculas de NO, SF_6 e BF_3 .

13. Escribe as estruturas de Lewis dos seguintes compostos e ións: monocloruro de iodo, peróxido de hidróxeno, ión hidroxilo, ión oxonio, ión hidroxenosulfuro, fosfina, ión fosfonio, tetrafluoruro de silicio, cianóxeno (CN_2).

Resolución:



14. Dos seguintes pares de compostos, indica cuál posuiría enlaces con maior momento dipolar: a) ioduro de hidróxeno e bromuro de hidróxeno; b) amoníaco e fosfina.

Resolución:

Canto maior sexa a diferenza de electronegatividade entre os átomos enlazados maior será o momento dipolar do enlace. Segundo esto:

a) HBr e HI: Nos dous compostos hai hidróxeno, enlazado nun caso con bromo e noutro con iodo. O bromo e o iodo pertencen ao mesmo grupo, o dos halóxenos. O iodo ten unha capa de electróns máis que o bromo, polo que terá o seu núcleo máis apantallado e menos electronegatividade. A diferenza de electronegatividade é maior nos enlaces Br-H, entón o **bromuro de hidróxeno** terá enlaces con maior momento dipolar.

b) NH_3 e PH_3 : Nos dous compostos hai hidróxeno, enlazado nun caso con nitróxeno e noutro con fósforo. O nitróxeno e o fósforo pertencen ao mesmo grupo: o 15. O fósforo ten unha capa de electróns máis que o nitróxeno, polo que terá o seu núcleo máis apantallado e menos electronegatividade. A diferenza de

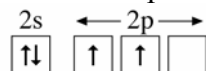
electronegatividade é maior nos enlaces N-H, polo que o **amoníaco** terá enlaces con maior momento dipolar.

15. Pon un exemplo dunha molécula que conteña: a) Un carbono con hibridación sp. b) Un carbono con hibridación sp². c) Un carbono con hibridación sp³. d) Un nitróxeno con hibridación sp³. Razona todas as respostas. (Selectividade COU. Set-98)

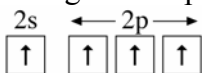
Resolución:

O carbono ten a seguinte configuración electrónica:

C: $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Para a última capa:



Vemos que o carbono ten só dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compensarase coa enerxía desprendida ao formarse os catro enlaces. A configuración para a última capa será agora:



A partir desta situación pódense dar distintos tipos de hibridacións:

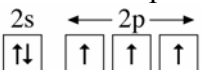
a) Hibridación sp: combínanse o orbital 2s cun 2p para dar dous orbitais híbridos sp, cada un cun electrón e posibilidade de formar un enlace σ . Quedan dous orbitais 2p sen hibridar e semiocupados que poden formar dous enlaces π . Como consecuencia, o carbono con esta hibridación formará un enlace sinxelo (enlace σ) e outro triple (1 enlace σ + 2 enlaces π). Atopamos este tipo de hibridación nos carbonos que forman enlaces triples, por exemplo no **etino: HC \equiv CH**.

b) Hibridación sp²: combínanse o orbital 2s con dous orbitais 2p para dar tres orbitais híbridos sp², cada un cun electrón e con posibilidade de formar un enlace σ . Queda un orbital 2p sen hibridar e semiocupado que pode formar un enlace π . Como consecuencia, o carbono con esta hibridación formará dous enlaces sinxelos (enlaces σ) e outro dobre (1 enlace σ + 1 enlace π). Atopamos este tipo de hibridación nos carbonos que forman enlaces dobres, por exemplo no **eteno: H₂C=CH₂**.

c) Hibridación sp³: combínanse o orbital 2s con tres orbitais 2p para dar catro orbitais híbridos sp³, cada un cun electrón e con posibilidade de formar un enlace σ . Como consecuencia, o carbono con esta hibridación formará catro enlaces sinxelos (enlaces σ). Atopamos este tipo de hibridación nos carbonos que só forman enlaces sinxelos, por exemplo no **metano: CH₄**.

d) A configuración electrónica para o átomo de nitróxeno é:

N: $1s^2 2s^2 2p^3 \Rightarrow$ Para a última capa:



Se os orbitais do nitróxeno se combinan para formar catro orbitais híbridos sp³, un quedará cheo e non formará enlace; os outros, cada un cun electrón, poderán formar tres enlaces sinxelos (enlaces σ). Atopamos este tipo de hibridación cando o nitróxeno se une mediante enlaces sinxelos, por exemplo no **amoníaco: NH₃**.

16. ¿Unha molécula AB₂ é sempre lineal? Razona a resposta.

Resolución:

Non, só se o átomo central non ten pares de electróns non enlazantes. Se o átomo central ten pares de electróns non enlazantes a xeometría será angular, por exemplo: a molécula angular de H₂O.

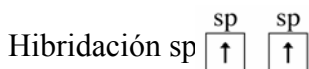
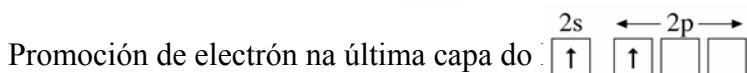
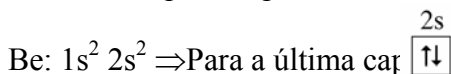
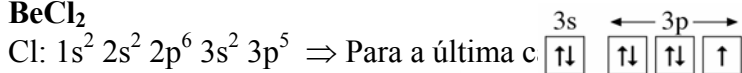
17. ¿Que entendes por orbitais híbridos? Explicao de forma clara e concisa. Explica razoadamente as hibridacións dos seguintes compostos: BeCl₂, BF₃ e CH₄. (Selectividade COU. Set-02)

Resolución:

Os orbitais híbridos son orbitais atómicos que xorden de combinar orbitais atómicos. O número de orbitais híbridos é igual ao número de orbitais atómicos combinados. Todos os orbitais híbridos obtidos a partir dunha combinación determinada son iguais e, polo tanto, teñen a mesma enerxía. Estes orbitais sitúanse no espacio de xeito que a repulsión entre eles sexa mínima, polo que a xeometría dunha molécula estará directamente relacionada co tipo de hibridación que presente o átomo central.

As moléculas de BeCl₂, BF₃ e CH₄ presentan hibridacións sp, sp² e sp³ respectivamente. Nelas as hibridacións propóñense para explicar os resultados experimentais. En primeiro lugar, a partir de cada configuración electrónica suponse unha promoción de electróns a orbitais baleiros para explicar o número de enlaces, tantos como orbitais semicupados. A continuación, suponse a hibridación dos orbitais da capa de valencia que teñen electróns para explicar os datos obtidos experimentalmente: ángulos de enlace, distancias de enlace, etc. Para estas moléculas:

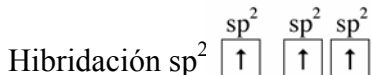
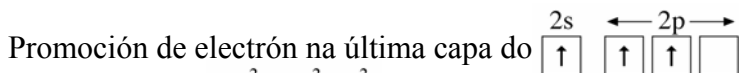
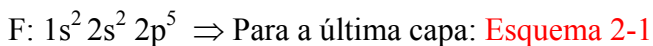
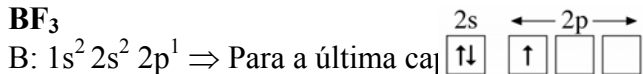
BeCl₂



Xeometría lineal:



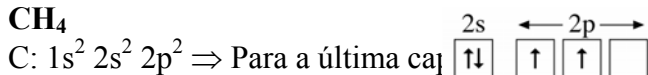
BF₃



Xeometría triangular plana:

Esquema 2-2

CH₄

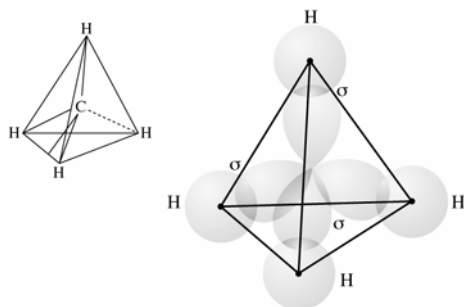


H: $1s^1$:

Promoción de electrón na última capa do $\begin{array}{|c|} \hline 2s \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{|c|} \hline \leftarrow 2p \rightarrow \\ \hline \uparrow \uparrow \uparrow \\ \hline \end{array}$

Hibridación sp^3 $\begin{array}{|c|} \hline sp^3 \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{|c|} \hline sp^3 \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{|c|} \hline sp^3 \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{|c|} \hline sp^3 \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$

Xeometría tetraédrica:



18. Dadas as seguintes moléculas: tetracloruro de carbono e tricloruro de boro a) Xustifica a súa xeometría molecular. b) Indica qué moléculas presentan momento dipolar. Razona as contestacións. (Selectividade COU. Xuñ-95)

Resolución:

En primeiro lugar facemos as estruturas de Lewis para estas moléculas:



a) A partir destas estruturas e empregando a teoría da repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) podemos predicir a xeometría destas moléculas. A TRPECV supón que os electróns da capa de valencia do átomo central, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible, para que a repulsión entre eles sexa mínima.

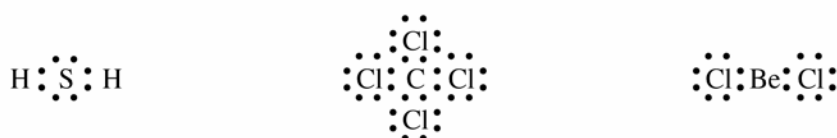
O carbono do tetracloruro de carbono ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os catro pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **tetraédrica**.

O boro do tricloruro de boro ten tres pares de electróns na capa de valencia que se distribúen dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os tres pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **triangular plana**.

b) As dúas moléculas teñen enlaces polares pero os momentos dipolares destes enlaces anuláanse, polo que as moléculas son **apolares**.

19. Representa as estruturas de Lewis indicando a xeometría molecular e o momento dipolar das seguintes moléculas: H_2S ; CCl_4 e $BeCl_2$. (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:



A partir destas estruturas e empregando a teoría da repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) podemos predicir a xeometría destas moléculas. A TRPECV supón que os electróns da capa de valencia do átomo central, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible, para que a repulsión entre eles sexa mínima.

H₂S: O xofre ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como dous dos pares non son enlazantes, a xeometría será **angular**. Debido á repulsión que exercen os dous pares de electróns non enlazantes sobre os enlazantes, os ángulos de enlace serán menores que os internos dun tetraedro. Segundo esta xeometría, non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, e a molécula será **polar**.

CCl₄: O carbono ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os catro pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **tetraédrica**. Segundo esta xeometría, anuláanse os momentos dipolares dos enlaces, e a molécula será **apolar**.

BeCl₂: O berilio ten dous pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen linealmente que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os dous pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **lineal**. Segundo esta xeometría, anuláanse os momentos dipolares dos enlaces, e a molécula será **apolar**.

20. Predí a forma xeométrica e posible polaridade das moléculas de cloroformo, CHCl₃, e formaldehído, H₂CO, e indica o tipo de hibridación do carbono nas dúas moléculas. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

CHCl₃

As configuracións electrónicas dos seus átomos son:

C: $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Para a última $\begin{array}{c} 2s \\ \uparrow\downarrow \end{array} \begin{array}{c} \leftarrow 2p \rightarrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \square \end{array}$ capa:

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \Rightarrow$ Para a última $\begin{array}{c} 3s \\ \uparrow\downarrow \end{array} \begin{array}{c} \leftarrow 3p \rightarrow \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \end{array}$ capa:

H: $1s^1 \Rightarrow \begin{array}{c} 1s \\ \uparrow \end{array}$

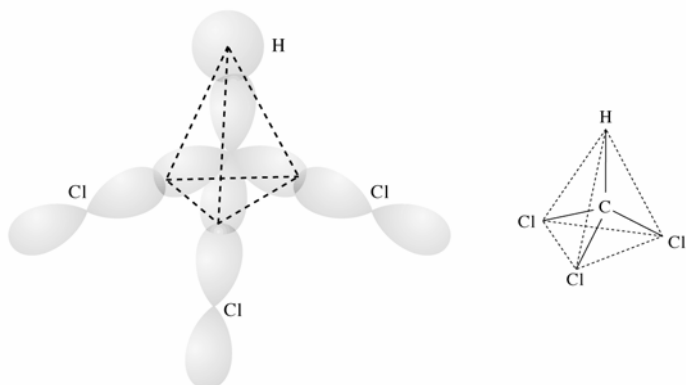
O hidróxeno pode formar un enlace ao ter un electrón desapareado no orbital 1s. O cloro tamén pode formar un enlace por ter un orbital 3p cun só electrón. O carbono ten só dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os catro enlaces. A configuración para o carbono será agora:

$\begin{array}{c} 2s \\ \uparrow \end{array} \begin{array}{c} \leftarrow 2p \rightarrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$

Para explicar os resultados experimentais, suponse que no carbono hai unha **hibridación sp³**: combinación dun orbital s con tres orbitais p para formar catro orbitais híbridos sp³. Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais:

$\begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array} \begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array} \begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array} \begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array}$

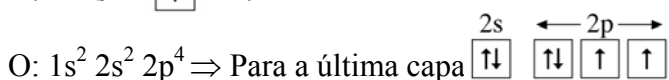
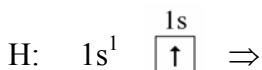
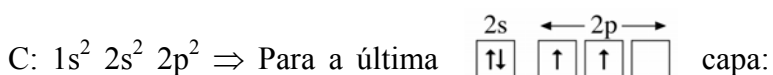
Os catro orbitais híbridos sitúanse no espazo de xeito que estean o máis lonxe posible para que a repulsión entre eles sexa mínima: dirixidos cara aos vértices dun tetraedro e formando ángulos de 109° , aproximadamente. Cada un destes orbitais formará un enlace σ , un co orbital $1s$ dun hidróxeno e tres co orbital $3p$ de cada átomo de cloro. A xeometría da molécula é **tetraédrica**.



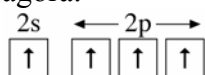
Esta molécula é **polar**, xa que non se anulan os momentos dipolares dos enlaces.

H₂CO

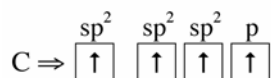
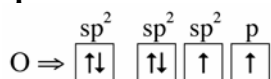
Estudiando as configuracións electrónicas:



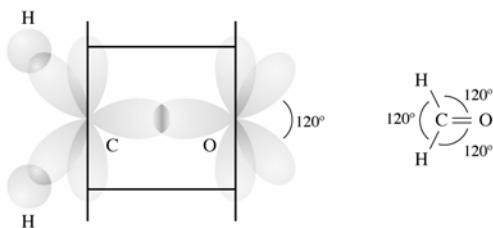
O hidróxeno pode formar un enlace por ter un electrón desapareado no orbital $1s$. O carbono só ten dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital $2s$ ao $2p$ baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida na formación dos catro enlaces. A configuración do carbono será agora:



A configuración do osíxeno explica a formación de dous enlaces por ter dous orbitais $2p$ semioocupados. No formaldehido hai un enlace dobre entre o carbono e o osíxeno, que se explica supoñendo unha **hibridación sp^2** tanto no carbono como no osíxeno, de xeito que quede un orbital p sen hibridar en cada átomo:



Os tres orbitais híbridos semioocupados do carbono colócanse formando ángulos de 120° para que a repulsión entre eles sexa mínima. O mesmo ocorre cos tres orbitais híbridos sp^2 do osíxeno. Os híbridos do carbono forman tres enlaces σ , dous con orbitais $1s$ de dous hidróxenos e outro co orbital sp^2 semicheo do osíxeno. Os outros orbitais híbridos do osíxeno non enlazan porque están completos. Os orbitais p semioocupados do carbono e do osíxeno solápanse lateralmente para formar un enlace π . A xeometría da molécula é **triangular plana**.



Esta molécula é **polar**, xa que non se anulan os momentos dipolares dos enlaces.

21. A molécula de eteno (C_2H_4) é plana con ángulos de enlace de 120° . Pola súa parte a molécula de acetileno ou etino (C_2H_2) é lineal. Indica: a) Tipo de hibridación que presenta o átomo de carbono en cada caso. b) Número de enlaces sigma e pi existentes entre os átomos de carbono en cada caso. c) ¿En cal das dúas moléculas a distancia entre átomos de carbono debe ser menor? (*Selectividade COU. Set-91*)**

Resolución:

a) O carbono no eteno ten **hibridación sp^2** porque forma un enlace dobre. No etino ten **hibridación sp** , para explicar o enlace triple.

b) Cada carbono do eteno forma **tres enlaces sigma** cos tres orbitais híbridos sp^2 semioocupados e **un enlace pi** co orbital p semioocupado que deixa sen hibridar.

No etino, cada carbono forma **dous enlaces sigma** cos orbitais híbridos sp semioocupados e **dous enlaces pi** cos dous orbitais p semioocupados e sen hibridar.

c) A distancia C-C será menor no caso do etino porque, ao ter tres enlaces entre estes átomos, a intensidade da unión é maior e a lonxitude de enlace menor.

22. Comenta se son certas ou falsas as seguintes proposicións: a) Canto maior sexa a diferenza en electronegatividade entre dous átomos, máis forte é o enlace entre eles; b) é posible afirmar que os enlaces entre átomos son só iónicos puros ou covalentes puros; c) os enlaces covalentes son máis propios entre átomos de electronegatividades moi próximas que entre átomos de electronegatividades moi diferentes. (*Selectividade COU. Xuñ-91*)

Resolución:

a) **Falsa:** canto maior sexa a diferenza de electronegatividade maior será a porcentaxe de carácter iónico do enlace. Como o enlace covalente é máis forte que o iónico, en liñas xerais, canto maior sexa a diferenza de electronegatividade menor será a forza do enlace.

b) **Falsa:** o enlace apolar é un enlace covalente puro. Se o enlace é polar ten un certo carácter iónico, que aumentará coa polaridade ata o límite no que as cargas parciais acadan o valor da carga dun electrón (enlace iónico puro). Polo tanto, existirá unha gradación entre o enlace covalente puro e o iónico puro.

c) **Verdadeira:** o enlace covalente é propio da unión entre átomos electronegativos entre si ou na unión destes átomos co hidróxeno, é dicir, en unións entre átomos de elementos non metálicos de electronegatividades próximas.

23. Explica, razoadamente, a hibridación dos seguintes compostos: $BeCl_2$ e BH_3 . (*Selectividade COU. Set-00*)***

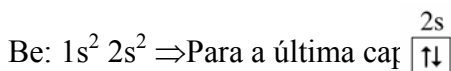
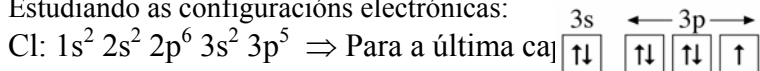
** A xeometría da molécula de etino tamén se pregunta nun exercicio de xuño do 99 e noutro de setembro do 94, nos dous casos xunto a outras dúas cuestións.

*** Cuestión dun exercicio de dúas cuestións.

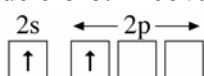
Resolución:

BeCl₂

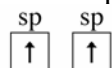
Estudiando as configuracións electrónicas:



O cloro ten un orbital 3p cun electrón desapareado, entón cada átomo de cloro pode formar un enlace. Se o berilio non ten electróns desapareados non se pode explicar a formación de dous enlaces, entón é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro, co que quedan dous electróns desapareados que poden formar dous enlaces. A enerxía necesaria para isto non é demasiado grande, xa que os dous orbitais son do mesmo nivel, e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os dous enlaces cos átomos de cloro. A covalencia do berilio explicase coa configuración para a capa de valencia:



Para explicar os resultados experimentais suponse que no Be hai **hibridación sp**: combinación dun orbital s cun p para formar dous orbitais híbridos sp. Segundo o principio de máxima multiplicidade de Hund, cada orbital sp terá un electrón desapareado:

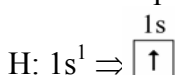
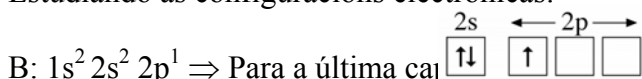


Os dous orbitais híbridos sitúanse no espacio o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto, formando un ángulo de 180°. Cada un destes orbitais formará un enlace σ cun dos orbitais p do cloro, resultando unha **xeometría lineal**.

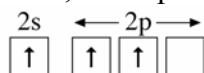


BH₃

Estudiando as configuracións electrónicas:



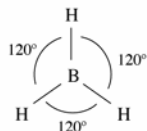
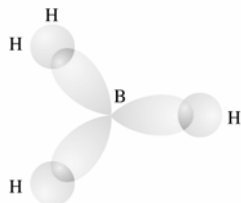
O hidróxeno pode formar un enlace por ter un electrón desapareado no orbital 1s. O boro só ten un electrón desapareado, polo que para explicar o feito de que forme tres enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s a un orbital 2p baleiro. Así consegue tres electróns desapareados que darán lugar a tres enlaces. A enerxía necesaria para isto non é demasiado grande porque os dous orbitais son do mesmo nivel, e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os tres enlaces cos átomos de hidróxeno.



Os enlaces así formados terían ángulos e lonxitudes de enlace que difiren dos valores experimentais, así que hai que supoñer que no boro existe unha **hibridación sp²**: combinación dun orbital s con dous orbitais p para formar tres orbitais híbridos sp². Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes tres orbitais:



Os tres orbitais híbridos sitúanse no espacio o máis separados posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero e formando entre si ángulos de 120° . Cada un destes orbitais forma un enlace σ co orbital s dun átomo de hidróxeno para dar unha **xeometría triangular plana**.

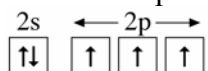


24. Tomando como referencia os compostos NH_3 , CH_3Cl e BeF_2 . Contesta razoadamente: a) ¿Que tipo de hibridación presenta o átomo central en cada un dos compostos? b) Señala se algunha das moléculas citadas será polar. (Selectividade COU. Set-01)

Resolución:

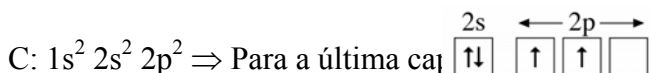
a) NH_3 : O átomo central é o nitróxeno que ten a seguinte configuración electrónica:

N: $1s^2 2s^2 2p^3 \Rightarrow$ Para a última capa:

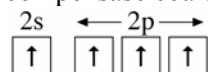


Os orbitais do nitróxeno se combinan para formar catro orbitais híbridos sp^3 . Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais: un quedará cheo e non formará enlace; os outros, cada un cun electrón, poderán formar tres enlaces sinxelos (enlaces σ) cos orbitais 1s semiocupados dos tres hidróxenos.

CH_3Cl : Nesta molécula o átomo central é o carbono, que forma catro enlaces sinxelos, tres con H e un con Cl. Analizando a configuración electrónica do átomo de carbono:

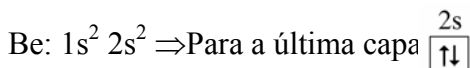


O carbono ten só dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os catro enlaces. A configuración será agora:

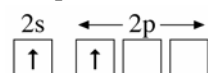


Os orbitais do carbono se combinan para formar catro orbitais híbridos sp^3 . Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais: un electrón en cada orbital que formarán enlaces sinxelos (enlace σ), tres con orbitais 1s dos hidróxenos e outro co orbital 3p do cloro.

BeF_2 : Nesta molécula o átomo central é o berilio, que forma dous enlaces sinxelos con dous átomos de fluor. Analizando a configuración electrónica do átomo de berilio:



O berilio non ten electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme dous enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s a un 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os enlaces. A configuración será agora:



Os orbitais do berilio se combinan para formar dous orbitais híbridos **sp**. Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes orbitais: un electrón en cada orbital híbrido. Cada orbital formará un enlace sinxelo (enlace σ) cun orbital 2p dun átomo de fluor.

b) As citadas moléculas teñen enlaces polares e serán polares se os momentos dipolares dos enlaces non se anulan. Para avaliar isto temos que observar a xeometría das moléculas.

No NH_3 , os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio o máis alonxados posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto, dirixidos cara ós vértices dun tetraedro. Tres destes orbitais formarán enlaces con átomos de hidróxeno, e o orbital restante estará ocupado por un par non enlazante. Como nun dos vértices do tetraedro non se coloca ningún átomo, a molécula é piramidal. Non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, entón a molécula de **NH_3 é polar**.

No CH_3Cl , os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio de xeito que estean o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto, dirixidos cara aos vértices dun tetraedro. Tres destes orbitais enlazan con átomos de hidróxeno e un cun átomo de cloro. A molécula é tetraédrica cun vértice distinto, entón non se anulan os momentos dipolares dos seus enlaces e a molécula de **CH_3Cl é polar**.

No BeF_2 , os dous orbitais híbridos sitúanse no espacio o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto, formando un ángulo de 180° . Cada un destes orbitais formará un enlace cun átomo de fluor, dando unha xeometría lineal. A molécula de **BeF_2 é apolar** porque se anulan os momentos dipolares dos seus enlaces.

25. Describe os tipos de forzas atractivas que se deben vencer para que teñan lugar os seguintes cambios: a) ebulición da gasolina; b) disolución do azucre en auga; c) fusión do diamante; d) fusión do xeo; e) vaporización do fluoruro de sodio. (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

a) Cando a gasolina se leva a ebulición as moléculas sepáranse para pasar a estado gasoso, entón as forzas atractivas que hai que vencer neste cambio son as que unen as súas moléculas. Como a gasolina é unha mestura de hidrocarburos e os hidrocarburos están formados por moléculas apolares, as forzas que unen estas moléculas e que hai que vencer serán forzas **dipolo instantáneo-dipolo inducido**.

b) As moléculas de azucre teñen grupos OH. Dado que o osíxeno é un átomo pequeno e electronegativo, establécense **enlaces de hidróxeno** entre as moléculas de azucre, que son as forzas que hai que vencer cando se disolve na auga.

c) O diamante é un cristal atómico ou covalente, formado por unha rede cristalina de átomos unidos entre si por enlaces covalentes como se fosen moléculas xigantes. Se se quere fundir un diamante, haberá que separar aos átomos de carbono vencendo as forzas que os unen: **enlaces covalentes**.

d) O xeo é auga en estado sólido. Para fundir o xeo haberá que debilitar algunhas das unións entre as moléculas de auga, pasando así a estado líquido. As moléculas de H_2O teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si aos pares de electróns de enlace adquirindo unha carga parcial negativa e deixando aos hidróxenos con carga parcial positiva. As atraccións entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre as moléculas de auga. Este tipo de enlaces chámanse **enlaces de hidróxeno** e haberá que romper algúns destes enlaces para fundir o xeo.

e) O fluoruro de sodio é un composto iónico. Para que este se converta en vapor hai que romper os enlaces entre os ións que forman a rede. As forzas atractivas que haberá que vencer neste cambio serán **forzas de atracción electrostática** entre ións.

26. Dadas as seguintes especies: HF, Cl₂, CH₄, I₂, KBr, identifica: a) gas covalente formado por moléculas tetraédricas; b) substancia con enlaces de hidróxeno; c) sólido soluble en auga, que fundido conduce a corrente eléctrica. Xustifícao. (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

a) O gas covalente formado por moléculas tetraédricas é o **CH₄**, xa que o metano está formado por moléculas nas que o carbono, con hibridación sp³, forma catro enlaces con catro hidróxenos dando unha xeometría tetraédrica. As moléculas apolares de metano únense mediante forzas dipolo instantáneo-dipolo inducido, forza débiles que fan que o metano sexa gas a temperatura ambiente.

b) A substancia con enlaces hidróxeno é o **HF**, xa que nas súas moléculas hai un átomo de hidróxeno enlazado covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o fluor.

c) O sólido soluble en auga, que fundido conduce a corrente eléctrica é o **KBr**, xa que ten enlace iónico e a solubilidade en auga e a conductividade da electricidade cando están fundidos son propiedades dos compostos iónicos.

27. Escolle de cada un dos seguintes pares de substancias a que teña maior punto de ebulición, explicando en cada caso a razón da elección, baseándote nos tipos de forzas intermoleculares: a) HF ou HCl. b) Br₂ ou ICl. c) CH₄ ou C₂H₆. d) C₂H₆ ou CH₃OH. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

Todos os compostos citados son compostos moleculares, polo que as diferencias nos seus puntos de ebulición debemos buscalas nas diferencias nas forzas que unen as súas moléculas: forzas intermoleculares.

a) HF e HCl están formados por moléculas polares. As moléculas polares do HCl mantéñense unidas mediante forzas dipolo-dipolo. As moléculas de HF establecen enlaces de hidróxeno entre as súas moléculas, xa que teñen un átomo de hidróxeno enlazado covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o fluor. Como o enlace de hidróxeno é máis forte que as forzas dipolo-dipolo, as moléculas de HF están unidas con máis forza que as de HCl, resultando máis difícil separar as moléculas de HF. Polo tanto, ten maior punto de ebulición o **HF**.

b) Br₂ e ICl están formados por moléculas de masas moleculares similares. O Br₂ está formado por moléculas apolares que se unen mediante forzas intermoleculares tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido. O ICl está formado por moléculas polares que se unen mediante forzas dipolo-dipolo. As forzas dipolo-dipolo son máis intensas que as dipolo instantáneo-dipolo inducido, polo que será máis difícil separar as moléculas de **ICl** e este terá maior punto de ebulición.

c) CH₄ e C₂H₆ están formados por moléculas apolares que se unen mediante forzas do tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido. Estas forzas aumentan a medida que aumenta a masa molecular, xa que aumenta a posibilidade de que a nube electrónica se deforme para crear os dipolos instantáneos, entón son maiores no caso do **C₂H₆**, que mantendo máis unidas as súas moléculas ten maior punto de ebulición.

d) C₂H₆ e CH₃OH teñen forzas intermoleculares diferentes. As moléculas apolares de C₂H₆ únense mediante forzas intermoleculares tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido. No caso do CH₃OH, entre as súas moléculas establécense enlaces de hidróxeno, xa que hai un átomo de hidróxeno enlazado covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno. Como os enlaces de hidróxeno son máis fortes que o resto das forzas intermoleculares, as moléculas de CH₃OH estarán unidas con máis forza que as de C₂H₆, sendo máis difícil separalas e maior o punto de ebulición do **CH₃OH**.

28. Contesta razoadamente: a) ¿Por que a auga é un líquido en condicións normais e o sulfuro de hidróxeno é un gas?* b) ¿Cal dos seguintes compostos terá maior punto de fusión: fluoruro de sodio ou bromuro de potasio? c) ¿Cal dos seguintes compostos será máis soluble en auga: ioduro de cesio ou óxido de calcio? (Selectividade COU. Xuñ-94)**

Resolución:

a) A auga, H_2O , e o sulfuro de hidróxeno, H_2S , son compostos formados por moléculas polares, sen embargo as forzas intermoleculares que unen as súas moléculas son distintas.

As moléculas do H_2S teñen extremos con cargas opostas (dipolos), que establecen unións electrostáticas cos extremos de polaridade oposta das moléculas veciñas. Estas atraccións entre moléculas son as forzas dipolo-dipolo.

As moléculas de H_2O , tamén dipolos, teñen un tipo especial de enlace dipolo-dipolo: o **enlace de hidróxeno**. Dáse este enlace porque teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si aos pares de electróns de enlace adquirindo unha carga parcial negativa e deixando aos hidróxenos con carga parcial positiva. As atraccións entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre moléculas.

Como o enlace de hidróxeno é máis forte que as forzas dipolo-dipolo, as moléculas de auga están unidas con máis forza que as de sulfuro de hidróxeno e, en condicións normais, a auga é un líquido e o sulfuro de hidróxeno é un gas.

b) O fluoruro de sodio e o bromuro de potasio son compostos iónicos. O NaF está formado por anións F^- e catións Na^+ , e o bromuro de potasio está formado por anións Br^- e catións K^+ .

Consultando a táboa periódica podemos comparar estes ións:

Os anións Br^- e o F^- , do mesmo grupo da táboa periódica, diferéncianse no número de capas de electróns. Ten maior número de capas o Br^- , por estar nun período superior que o F^- , entón o radio do Br^- é maior que o do F^- .

O catión Na^+ e o K^+ , do mesmo grupo da táboa periódica, diferéncianse no número de capas de electróns. Ten maior número de capas de electróns o K^+ , por estar nun período superior que o Na^+ , entón o radio do K^+ é maior que o do Na^+ .

A enerxía de rede aumenta ao aumentar a carga e ao diminuír o radio dos ións. O NaF ten ións de menor radio, entón terá maior enerxía de rede. Canto maior sexa a enerxía de rede do composto maior é a unión entre ións e máis alto será o seu punto de fusión. Polo tanto, o **NaF** terá maior punto de fusión.

c) O ioduro de cesio e o óxido de calcio son dous compostos iónicos. O CsI está formado por anións I^- e catións Cs^+ , e o CaO está formado por anións O^{2-} e catións Ca^{2+} .

Consultando a táboa periódica podemos comparar estes ións:

O anión O^{2-} é máis pequeno (menor número de capas de electróns) e ten máis carga que o I^- .

O catión Ca^{2+} é máis pequeno (menor número de capas de electróns) e ten máis carga que o Cs^+ .

A enerxía de rede aumenta ao aumentar a carga e ao diminuír o radio dos ións. Como o CsI ten ións máis grandes e menos cargados terá menor enerxía de rede.

Cando estes compostos iónicos se disolven en disolventes polares como a auga, os seus ións atraen ás moléculas do disolvente polo extremo que ten carga oposta á súa e establecen enlaces débiles con elas. A enerxía liberada na formación destes enlaces acostuma ser maior que a enerxía de rede do composto, e este remata por esboroarse. Segundo isto, canto menor sexa a enerxía de rede do composto máis soluble será. Polo tanto, o **CsI** será o máis soluble na auga.

29. Explica razoadamente, desde o punto de vista da estrutura, por qué: a) O NaCl ten punto de fusión maior que o ICl. b) O SiO_2 ten maior punto de fusión que o CO_2 . c) O H_2O ten maior punto de ebulición que o H_2S . (Selectividade COU. Xuñ-97)

*** Esta cuestión volve aparecer no exame de selectividade COU de xuño de 2001.

Resolución:

a) O NaCl é un composto iónico e o ICl é un composto molecular. Para fundir o NaCl habería que vencer ás intensas atraccións electrostáticas entre ións de carga oposta. Só a temperaturas elevadas os ións adquiren a enerxía necesaria para vencer estas forzas e que se funda o cristal. Para fundir o ICl hai que separar as súas moléculas, unidas por forzas intermoleculares tipo dipolo-dipolo fáciles de romper por ser pouco intensas. Isto explica que punto de fusión do NaCl sexa moito maior que o do ICl.

b) O SiO₂ é un cristal atómico ou covalente e o CO₂ é un composto molecular. Para fundir o SiO₂ habería que romper enlaces covalentes entre átomos. Para fundir CO₂ só hai que vencer forzas intermoleculares tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido, xa que o CO₂ está formado por moléculas apolares. Como os enlaces covalentes son forzas moi intensas e máis difíciles de vencer que as débiles forzas dipolo instantáneo-dipolo inducido, o SiO₂ ten un punto de fusión moito maior que o do CO₂.

c) H₂O e H₂S son compostos formados por moléculas polares, sen embargo as forzas intermoleculares que unen as súas moléculas son distintas. As moléculas polares do H₂S mantéñense unidas mediante forzas dipolo-dipolo. As moléculas de H₂O establecen enlaces de hidróxeno entre elas, xa que teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno. Como o enlace de hidróxeno é máis forte que as forzas dipolo-dipolo, as moléculas de auga están unidas con máis forza que as de sulfuro de hidróxeno. Resulta máis difícil separar as moléculas de auga, feito que explica que o punto de ebulición da auga sexa maior que o do sulfuro de hidróxeno.

30. Un recipiente contén 24 cm³ de metanol. Indica: a) Número de moléculas que contén. b) Número de átomos de osíxeno e de carbono que contén. c) Xeometría da molécula e tipos de enlace no metanol líquido. d) O punto de ebulición do etanol, ¿será maior ou menor que o do metanol? Razona as respostas. Datos: densidade do metanol = 0,8 g/cm³. (Selectividade COU. Xuñ-99)

Resolución:

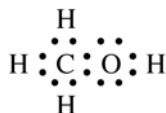
a) $M_r(\text{CH}_3\text{OH}) = 12 + 1 \cdot 4 + 16 = 32$

$$24 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH} \cdot \frac{0,8 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} = 3,6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de CH}_3\text{OH}$$

b) $3,6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ átomo de O}}{1 \text{ molécula}} = 3,6 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}$

$3,6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ átomo de C}}{1 \text{ molécula}} = 3,6 \cdot 10^{23} \text{ átomos de C}$

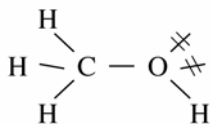
c) A molécula está formada por **enlaces covalentes**. Mediante a estrutura de Lewis podemos ver a distribución dos electróns para formar os enlaces da molécula:



Segundo a TRPECV, os electróns da capa de valencia do átomo central, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible para que a repulsión entre eles sexa mínima.

O carbono ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os catro pares son enlazantes, a xeometría da molécula entorno ao carbono será tetraédrica.

O osíxeno ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como dous dos pares non son enlazantes, a xeometría entorno ao osíxeno será angular.



Nesta molécula hai un átomo de hidróxeno enlazado covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si aos pares de electróns de enlace, adquirindo unha carga parcial negativa e deixando ao hidróxeno con carga parcial positiva. As atraccións entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre moléculas. Este tipo de enlaces chámanse **enlaces de hidróxeno** e serán os que unen ás moléculas no metanol líquido.

d) Canto maiores son as forzas intermoleculares maior é o punto de ebulición. O etanol ten maior masa molecular co metanol, polo que as unións entre moléculas por enlaces de hidróxeno vense incrementadas pola formación de dipolos instantáneos que engaden atraccións tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido. Entón o **etanol** terá maior punto de ebulición.

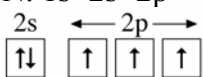
31. Empregando a teoría de hibridación de orbitais, predí a xeometría das moléculas: NI_3 , CH_3Cl e CF_4 . Xustifica se son ou non polares.

Resolución:

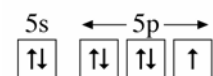
NI_3

As configuracións electrónicas dos seus átomos son:

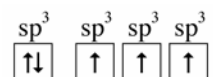
N: $1s^2 2s^2 2p^3 \Rightarrow$ Para a última capa:



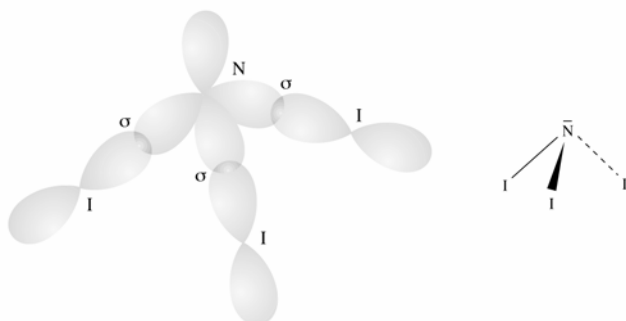
I: $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5 \Rightarrow$ Para a última capa:



O iodo pode formar un enlace por ter un electrón desapareado nun orbital 5p, e o nitróxeno pode formar tres enlaces por ter tres electróns desapareados. Os enlaces así formados formarían ángulos de 90° , feito que non concorda cos resultados experimentais, polo que hai que supoñer que os catro orbitais do nitróxeno combínanse para formar catro orbitais híbridos sp^3 . Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais, quedando un orbital cheo que non formará enlace:



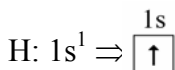
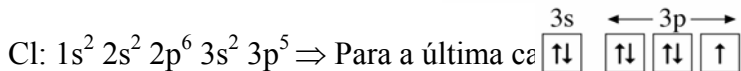
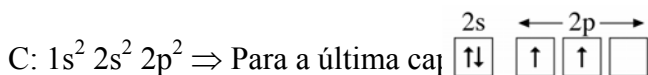
Os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio o máis afastados posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto, dirixidos cara aos vértices dun tetraedro. Tres destes orbitais formarán enlaces σ cos orbitais 5p dos tres átomos de iodo, e o orbital restante estará ocupado por un par non enlazante. Como nun dos vértices do tetraedro non se coloca ningún átomo, a molécula é **piramidal**. O par non enlazante exerce máis repulsión sobre os pares de enlace que se fose un par enlazante, facendo que os ángulos sexan algo menores que os internos dun tetraedro.



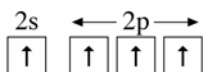
Non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, entón é unha molécula **polar**.

CH₃Cl

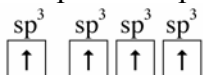
As configuracións electrónicas dos seus átomos son:



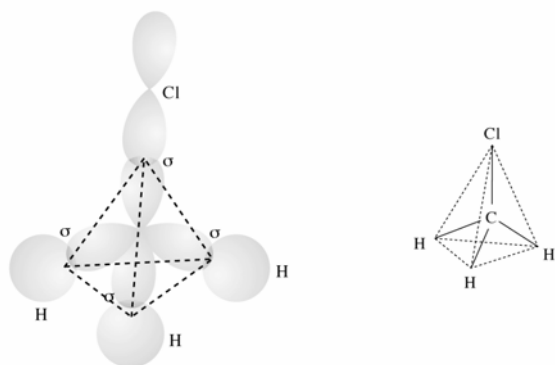
O hidróxeno pode formar un enlace ao ter un electrón desapareado no orbital 1s. O cloro tamén pode formar un enlace por ter un orbital p cun só electrón. O carbono ten só dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os catro enlaces. A configuración será agora:



Para explicar os resultados experimentais, suponse que no carbono hai unha **hibridación sp³**: combinación dun orbital s con tres orbitais p para formar catro orbitais híbridos sp³. Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais:



Os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio de xeito que estean o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto, dirixidos cara aos vértices dun tetraedro e formando ángulos de 109°, aproximadamente. Cada un destes orbitais formará un enlace σ , tres con orbitais 1s dos hidróxenos e outro co orbital p do cloro. A xeometría da molécula é **tetraédrica**.

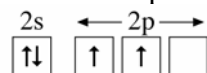


Esta molécula é **polar**, xa que non se anulan os momentos dipolares dos enlaces.

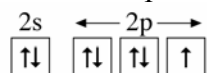
CF₄

As configuracións electrónicas dos seus átomos son:

C: $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Para a última capa:

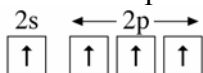


F: $1s^2 2s^2 2p^5 \Rightarrow$ Para a última capa:

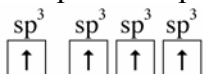


O fluor pode formar un enlace por ter un orbital p cun só electrón. O carbono ten só dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro.

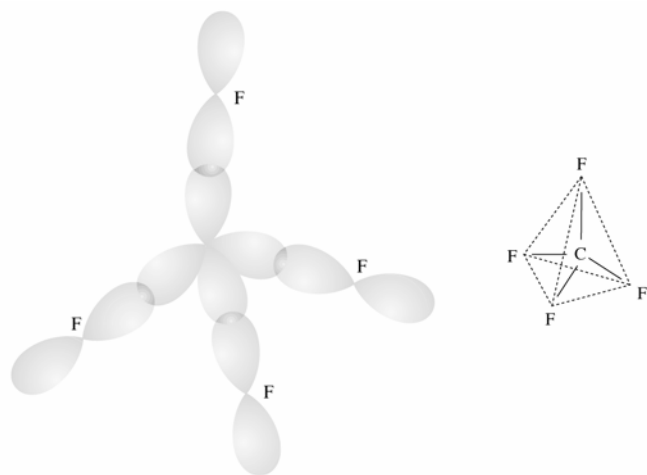
un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida ao formarse os catro enlaces. A configuración será agora:



Para explicar os resultados experimentais, suponse que no carbono hai unha **hibridación sp^3** : combinación dun orbital s con tres orbitais p para formar catro orbitais híbridos sp^3 . Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais:



Os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio de xeito que estean o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima, polo tanto dirixidos cara aos vértices dun tetraedro e formando ángulos de 109° , aproximadamente. Cada un destes orbitais formará un enlace σ co orbital p semicheo do fluor. A xeometría da molécula é **tetraédrica**.



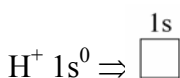
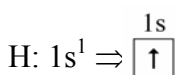
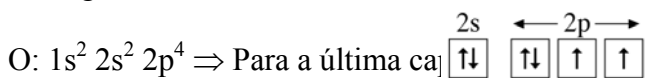
Esta molécula é **apolar**, xa que se anulan os momentos dipolares dos enlaces.

32. Empregando a teoría de hibridación de orbitais, predí a xeometría do ión oxonio e a do ión fosfonio (PH_4^+).

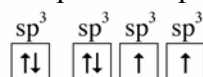
Resolución:

H_3O^+ :

Configuracións electrónicas:

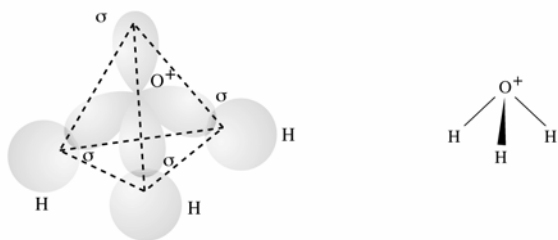


Os orbitais do osíxeno combínanse para formar catro orbitais híbridos sp^3 . Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais, quedando dous orbitais completos:



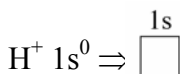
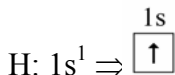
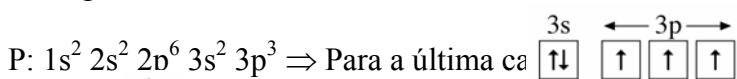
Os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio de xeito que estean o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima: dirixidos cara aos vértices dun tetraedro. Dous destes orbitais forman enlaces σ cos orbitais 1s

dos hidróxenos. Un dos orbitais cheos forma un enlace covalente dativo co ión H^+ (enlace σ) e o orbital cheo restante non forma enlace. O ión é **piramidal**, xa que nun dos vértices do tetraedro non se coloca ningún átomo. O orbital non enlazante exercerá certa repulsión sobre os pares de enlace, facendo que os ángulos sexan menores que os que lle corresponden aos internos dun tetraedro.

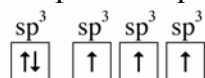


PH_4^+ :

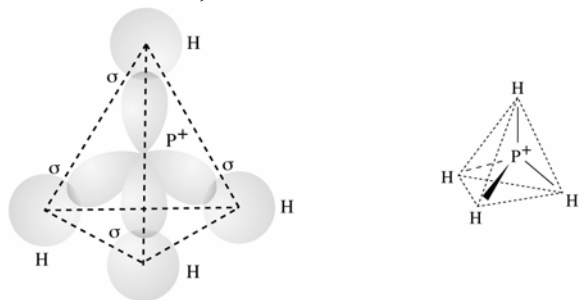
Configuracións electrónicas:



Os orbitais do fósforo combínanse para formar catro orbitais híbridos sp^3 . Os electróns colócanse o máis desapareados posible nestes catro orbitais, quedando un orbital completo:



Os catro orbitais híbridos sitúanse no espacio de xeito que estean o máis lonxe posible para que a repulsión sexa mínima: dirixidos cara aos vértices dun tetraedro. Tres destes orbitais forman enlaces σ cos orbitais $1s$ dos hidróxenos e o orbital completo forma un enlace covalente dativo co ión H^+ (enlace σ). Como todos os orbitais enlazan, o ión é tetraédrico.

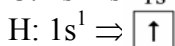
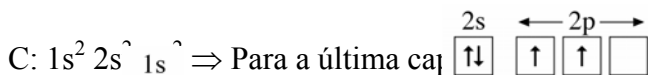


33. Explica a molécula de benceno segundo a teoría de hibridación de orbitais.

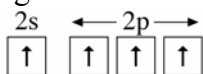
Resolución:

Experimentalmente sábese que a molécula de benceno (C_6H_6) é un hexágono regular con seis enlaces C-H e seis enlaces C-C iguais e de lonxitude intermedia entre a dun enlace dobre e outro sinxelo.

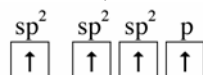
Estudiando as configuracións electrónicas:



Cada hidróxeno do benceno pode formar un enlace por ter un electrón desapareado no orbital 1s. Cada carbono só ten dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compénsase coa enerxía desprendida na formación dos catro enlaces. A configuración será agora:



Os enlaces formados con estes orbitais non terían ángulos que permitan a formación de hexágonos (120°), feito que non concorda cos resultados experimentais. Podemos pensar nunha hibridación sp^2 nos átomos de carbono, deixando un orbital p sen hibridar que pode formar un enlace π .



Os tres orbitais híbridos semioocupados de cada átomo de carbono colócanse formando ángulos de 120° para que a repulsión entre eles sexa mínima. Cada carbono emprega dous híbridos sp^2 para enlazarse mediante enlaces σ , con dous carbonos e outro para enlazarse a un átomo de hidróxeno, formando un anel hexagonal. A cada carbono quedalle un orbital p sen hibridar, perpendicular ao plano do anel, e todos os orbitais p solápanse lateralmente formando un orbital π deslocalizado, por enriba e por debaixo do anel.

Esquema 2-3

34. ¿Que propiedades nos permiten diferenciar un cristal covalente dun molecular?

Resolución:

Os cristais covalentes están formados por redes cristalinas de átomos unidos entre si por enlaces covalentes, como se fosen moléculas xigantes. Os cristais moleculares están formados por moléculas discretas, cos seus átomos unidos por enlaces covalentes e que se unen a outras moléculas mediante forzas intermoleculares. As propiedades que os distinguen son:

- Os puntos de **fusión e ebulición**: os dos cristais moleculares son baixos e os dos cristais covalentes son moi altos.
- A **dureza**: os cristais moleculares son brandos e os cristais covalentes son moi duros.
- A **solubilidad**: os cristais moleculares disólvense en disolventes de polaridade semellante e os cristais covalentes son insolubles tanto en disolventes polares como apolares.

35. ¿En que se parecen e en que se diferencian as dúas formas alotrópicas do carbono?

Resolución:

As dúas formas alotrópicas do carbono son o carbono diamante e o carbono grafito.

Parécense en que:

- Están formados por átomos de carbono unidos entre si por enlaces covalentes en cristais atómicos ou covalentes.
- Son sólidos a temperatura ambiente.
- Son duros.
- Son insolubles.
- Teñen puntos de fusión e ebulición altos.

Diferéncianse en que:

- O carbono no grafito ten hibridación sp^2 e no diamante sp^3 .
- O grafito conduce a corrente eléctrica e o diamante non é conductor.
- O grafito exfolia facilmente en láminas e o diamante non.

36. Tendo en conta as propiedades que se indican, explica, de forma razoada, o tipo de enlace que presentan as redes cristalinas das seguintes substancias:

Substancia A: é conductora da electricidade en estado sólido e fundida.

Substancia B: sólido de punto de fusión elevado. Fundida ou disolta conduce a corrente eléctrica pero non o fai en estado sólido.

Substancia C: sólido de punto de fusión moi elevado. Non conduce a corrente eléctrica nin en estado sólido nin fundida.

Substancia D: o seu punto de fusión é moi baixo.

Resolución:

Substancia A: Só os metais conducen a electricidade en estado sólido e fundidos, polo que terá **enlace metálico**.

Substancia B: Os compostos que conducen a electricidade fundidos ou disoltos, pero non o fan en estado sólido, son os que teñen **enlace iónico**. Ademais os compostos iónicos teñen puntos de fusión elevados.

Substancia C: Se é un sólido de punto de fusión moi elevado e non conduce a corrente eléctrica en ningún estado, será un **crystal atómico ou covalente**.

Substancia D: O punto de fusión baixo correspóndese con compostos formados por moléculas, onde a atracción entre moléculas é débil. O enlace que dá lugar a estas moléculas é o **covalente** e entre as moléculas establécense **forzas intermoleculares**.

37. Contesta razoadamente ás seguintes preguntas: a) ¿Por que o H₂O ten un punto de ebulición máis alto que o H₂S? b) O carbono e o cloro teñen electronegatividades moi distintas, ¿é polar o tetracloruro de carbono? c) Dispónse de dous recipientes individuais, cada un deles contén 800 ml de auga destilada e engádeselle a un deles 10 g de cloruro de sodio e ao outro 10 g de sacarosa. Indica, xustificando a resposta, c₁) se se formará unha mestura homoxénea en ambos casos e c₂) se algunha das dúas disolucións conduce a corrente eléctrica. (Selectividade COU. Xuñ-02)

Resolución:

a) A auga, H₂O, e o sulfuro de hidróxeno, H₂S, son compostos formados por moléculas polares, sen embargo, as forzas intermoleculares que unen as súas moléculas son distintas.

As moléculas do H₂S teñen extremos con cargas opostas (dipolos) que establecen unións electrostáticas cos extremos de polaridade oposta das moléculas veciñas. Estas atraccións entre moléculas son as forzas dipolo-dipolo.

As moléculas de H₂O, tamén dipolos, teñen un tipo especial de enlace dipolo-dipolo: o **enlace de hidróxeno**. Dáse este enlace porque teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si os pares de electróns do enlace, adquirindo unha carga parcial negativa e deixando aos hidróxenos con carga parcial positiva. A atracción entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre moléculas.

Como o enlace de hidróxeno é máis forte que as forzas dipolo-dipolo, as moléculas de auga están unidas con máis forza que as de sulfuro de hidróxeno e, polo tanto, a auga ten un punto de ebulición máis alto que o sulfuro de hidróxeno.

b) O carbono e o cloro teñen electronegatividades moi distintas polo que os enlaces C-Cl do tetracloruro de carbono son polares. Sen embargo, a molécula de tetracloruro de carbono é **apolar**, xa que os momentos dipolares dos seus enlaces anuláanse ao estar dirixidos cara aos vértices dun tetraedro regular.

c) O cloruro de sodio é un composto iónico e, polo tanto, soluble en auga. A sacarosa é un composto molecular formado por moléculas que teñen grupos OH. Dado que o osíxeno é un átomo pequeno e electronegativo, establécense enlaces de hidróxeno entre as moléculas de sacarosa, enlaces similares aos que unen as moléculas de auga, polo que a sacarosa será soluble en auga. Segundo esto, nos dous casos se forma unha **mestura homoxénea**.

Só conduce a corrente eléctrica a disolución de **cloruro de sodio**, xa que os ións en disolución teñen carga e mobilidade que permite o transporte da corrente eléctrica.

38. Describe o tipo de forzas atractivas que se deben vencer para que teñan lugar os seguintes cambios: a) Ebulición da gasolina. b) Disolución de cloruro de potasio en auga. c) Fusión do diamante. d) Fusión do xeo. e) Vaporización do fluoruro de sodio. f) Vaporización do bromo líquido. g) Disolución do iodo en tetracloruro de carbono.

Resolución:

a) Cando a gasolina se leva a ebulición, as súas moléculas sepáranse para pasar a estado gasoso. As forzas atractivas que hai que vencer neste cambio son as que unen as moléculas que a compoñen. Como a gasolina é unha mestura de hidrocarburos e os hidrocarburos están formados por moléculas apolares, as forzas que unen estas moléculas e que hai que vencer son forzas **dipolo instantáneo-dipolo inducido**.

b) O cloruro de potasio é un composto iónico. Para que este se disolva, as interaccións entre as moléculas de auga e os ións que forman o composto teñen que ser superiores ás atraccións entre ións, de xeito que a rede remate por esboroarse. As forzas atractivas que haberá que vencer neste cambio serán **forzas de atracción electrostática** entre ións.

c) O diamante é un cristal atómico ou covalente formado por unha rede cristalina de átomos unidos entre si por enlaces covalentes, como se fosen moléculas xigantes. Se se quere fundir un diamante haberá que separar os átomos de carbono vencendo as forzas que os unen: **enlaces covalentes**.

d) O xeo é auga en estado sólido. Para fundir o xeo haberá que debilitar algunhas das unións entre as moléculas de auga. As moléculas de H₂O, teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si os pares de electróns de enlace adquirindo unha carga parcial negativa e deixando aos hidróxenos con carga parcial positiva. As atraccións entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre as moléculas de auga. Este tipo de enlaces chámanse **enlaces de hidróxeno** e haberá que romper algúns destes enlaces para fundir o xeo.

e) O fluoruro de sodio é un composto iónico. Para fundilo hai que romper os enlaces entre os ións que forman a rede. As forzas atractivas que hai que vencer neste cambio son **forzas de atracción electrostática** entre ións.

f) O bromo líquido está formado por moléculas apolares de Br₂ que se unen entre si por forzas intermoleculares tipo **dipolo instantáneo-dipolo inducido**, forzas que hai que romper para separar as súas moléculas cando se vaporiza.

g) O iodo está formado por moléculas apolares de I₂ que se unen entre si por forzas intermoleculares tipo **dipolo instantáneo-dipolo inducido**, forzas que hai que romper para separar as súas moléculas cando se dissolve en tetracloruro de carbono, composto que tamén ten o mesmo tipo de unións por ser apolares as súas moléculas.

PROBLEMAS E CUESTIÓNS DE SELECTIVIDADE

- **Contesta razoadamente:** a) ¿Por que a auga é un líquido en condicións normais e o sulfuro de hidróxeno é un gas? b) ¿Cal dos seguintes compostos terá maior punto de fusión: o fluoruro de sodio ou o bromuro de potasio? c) ¿Cal dos seguintes compostos será máis soluble en auga: ioduro de cesio ou óxido de calcio? (Xuñ-96)

Resolución:

a) A auga, H_2O , e o sulfuro de hidróxeno, H_2S , son compostos formados por moléculas polares, sen embargo, as forzas intermoleculares que unen as súas moléculas son distintas.

As moléculas do H_2S teñen extremos con cargas opostas (dipolos) que establecen unións electrostáticas cos extremos de polaridade oposta das moléculas veciñas. Estas atraccións entre moléculas son as forzas dipolo-dipolo.

As moléculas de H_2O , tamén dipolos, teñen un tipo especial de enlace dipolo-dipolo: o **enlace de hidróxeno**. Dáse este enlace porque teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si os pares de electróns do enlace, adquirindo unha carga parcial negativa e deixando aos hidróxenos con carga parcial positiva. A atracción entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre moléculas.

Como o enlace de hidróxeno é máis forte que as forzas dipolo-dipolo, as moléculas de auga están unidas con máis forza que as de sulfuro de hidróxeno e, en condicións normais, a auga é un líquido e o sulfuro de hidróxeno é un gas.

b) O fluoruro de sodio e o bromuro de potasio son compostos iónicos. O NaF está formado por anións F^- e catións Na^+ , e o bromuro de potasio está formado por anións Br^- e catións K^+ .

Consultando a táboa periódica podemos comparar estes ións:

Os anións Br^- e F^- , do mesmo grupo da táboa periódica, diferéncianse no número de capas. Ten maior número de capas de electróns o Br^- , por estar nun período superior que o F^- , entón o radio do Br^- é maior que o do F^- .

O catión Na^+ e o K^+ , do mesmo grupo da táboa periódica, diferéncianse no número de capas de electróns. Ten maior número de capas o K^+ , por estar nun período superior que o Na^+ , entón o radio do K^+ é maior que o do Na^+ .

A enerxía de rede aumenta ao aumentar a carga e ao diminuír o radio dos ións. O NaF ten de menor radio, entón terá maior enerxía de rede. Canto maior sexa a enerxía de rede do composto maior é a unión entre ións e máis alto será o seu punto de fusión. Polo tanto, o **NaF** terá maior punto de fusión.

c) O ioduro de cesio e o óxido de calcio son compostos iónicos. O CsI está formado por anións I^- e catións Cs^+ , e o CaO está formado por anións O^{2-} e catións Ca^{2+} .

Consultando a táboa periódica podemos comparar estes ións:

O anión O^{2-} é máis pequeno (menor número de capas de electróns) e ten máis carga que o I^- .

O catión Ca^{2+} é máis pequeno (menor número de capas de electróns) e ten máis carga que o Cs^+ .

A enerxía de rede aumenta ao aumentar a carga e ao diminuír o radio dos ións. Os ións do CsI son máis grandes e están menos cargados, entón o CsI terá menor enerxía de rede.

Cando estes compostos iónicos se disolven en disolventes polares como a auga, os seus ións atraen ás moléculas do disolvente polo extremo que ten carga oposta á súa e establecen enlaces débiles con elas. A enerxía liberada na formación destes enlaces acostuma ser maior que a enerxía de rede do composto e este remata por esboroarse. Segundo isto, o composto será máis soluble canto menor sexa a súa enerxía de rede. Polo tanto, o **CsI** será o máis soluble na auga.

- **a) ¿Que entendes por orbitais híbridos? Contesta de forma clara e breve. b) Explica razoadamente as hibridacións dos seguintes compostos: $BeCl_2$; BH_3 ; CH_4 . (Xuñ-96)**

Resolución:

a) Os orbitais híbridos son orbitais atómicos que xorden de combinar orbitais atómicos. O número de orbitais híbridos é igual ao número de orbitais atómicos combinados. Todos os orbitais híbridos obtidos a partir dunha combinación determinada son iguais e, polo tanto, teñen a mesma enerxía. Estes orbitais sitúanse no espacio de xeito que a repulsión entre eles sexa mínima, polo que a xeometría dunha molécula estará directamente relacionada co tipo de hibridación que presente o átomo central.

b) As moléculas de BeCl_2 , BH_3 e CH_4 presentan hibridacións sp , sp^2 e sp^3 respectivamente. Nelas as hibridacións propóñense para explicar os resultados experimentais. En primeiro lugar, a partir de cada configuración electrónica supónse unha promoción de electróns a orbitais baleiros para explicar o número de enlaces, tantos como orbitais semicupados. A continuación, supónse a hibridación dos orbitais da capa de valencia que teñen electróns para explicar os datos obtidos experimentalmente: ángulos de enlace, distancias de enlace, etc. Para estas moléculas:

BeCl_2

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \Rightarrow$ Para a última c. $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 3s & \leftarrow 3p \rightarrow \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

Be: $1s^2 2s^2 \Rightarrow$ Para a última ca. $\begin{array}{|c|} \hline 2s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$

Promoción de electrón na última capa do: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & \leftarrow 2p \rightarrow \\ \hline \uparrow & \uparrow & \square & \square \\ \hline \end{array}$

Hibridación sp $\begin{array}{|c|c|} \hline sp & sp \\ \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

Xeometría lineal:



BH_3

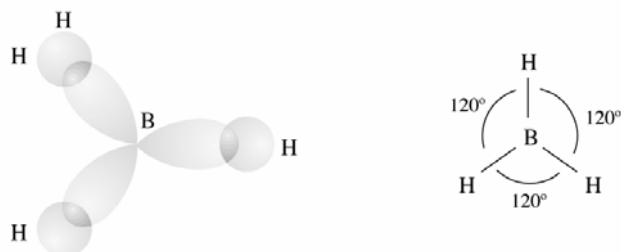
B: $1s^2 2s^2 2p^1 \Rightarrow$ Para a última ca. $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & \leftarrow 2p \rightarrow \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \square & \square \\ \hline \end{array}$

H: $1s^1 \Rightarrow$ $\begin{array}{|c|} \hline 1s \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$

Promoción de electrón na última capa do: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & \leftarrow 2p \rightarrow \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \square \\ \hline \end{array}$

Hibridación sp^2 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline sp^2 & sp^2 & sp^2 \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

Xeometría triangular plana:



CH_4

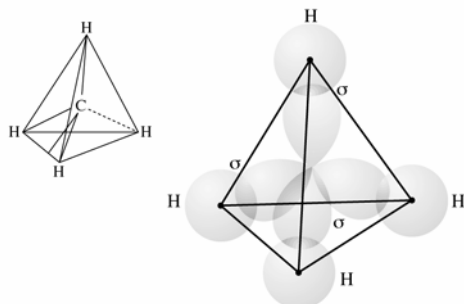
C: $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Para a última ca. $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & \leftarrow 2p \rightarrow \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \square \\ \hline \end{array}$

H: $1s^1$: $\begin{array}{|c|} \hline 1s \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$

Promoción de electrón na última capa do $\begin{array}{c} 2s \\ \uparrow \end{array}$ $\begin{array}{c} \leftarrow 2p \rightarrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$

Hibridación sp^3 $\begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array}$ $\begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array}$ $\begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array}$ $\begin{array}{c} sp^3 \\ \uparrow \end{array}$

Xeometría tetraédrica:



- **Dados os elementos A, B e C de números atómicos 11, 13 e 17, respectivamente, indica razoadamente: a) A súa configuración electrónica. b) Número de electróns na súa capa de valencia. c) Natureza dos enlaces dos compostos obtidos ao combinarse os elementos A-C; C-C e B-B. (Set-96)**

Resolución:

a) Para facer as estruturas electrónicas para os átomos en estado fundamental hai que ter en conta o principio de exclusión de Pauli e que os orbitais éñchen en orde crecente de enerxía:

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

B ($Z = 13$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

C ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

b) A última capa, ou capa de valencia, para estes elementos é a terceira. O elemento A ten **un** electrón na capa de valencia situado no orbital 3s; o B ten **tres** electróns na capa de valencia, dous no orbital 3s e un no 3p; o elemento C ten **sete** electróns na capa de valencia, dous no orbital 3s e cinco distribuídos nos tres orbitais 3p.

c) Os átomos de A son electropositivos, con ten tendencia a perder un electrón para adquirir a configuración electrónica de gas nobre. Os átomos de C son moi electronegativos, con tendencia a ganar un electrón para adquirir a configuración electrónica de gas nobre. Cando se xuntan A e C, os átomos de A ceden electróns aos átomos de B formándose ións positivos e negativos respectivamente. Os ións formados atraense por atraccións de tipo electrostático e o enlace así formado é un **enlace iónico**.

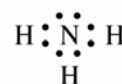
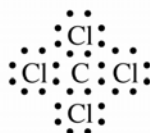
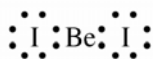
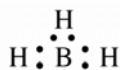
Cando se unen entre si átomos de C, por ser non metais e ter a mesma electronegatividade, formarán **enlaces covalentes** apolares nos que comparten electróns.

Cando se unen entre si átomos de B, por ser metais, formarán **enlaces metálicos**.

- **a) Indica a xeometría das moléculas seguintes, de acordo coa teoría de repulsión dos electróns de valencia: BH₃; BeI₂; CCl₄ e NH₃. Razo a resposta. b) Algunha das moléculas é polar? Xustifica a resposta. (Xuñ-97)**

Resolución:

a) Comezamos por escribir as estruturas de Lewis destas moléculas para ver as unións que existen entre os átomos e a presenza de pares solitarios:



A partir destas estruturas e empregando a teoría da repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) podemos predicir a súa xeometría. A TRPECV supón que os electróns da capa de valencia do átomo central, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible para que a repulsión entre eles sexa mínima.

BH₃: Os tres pares de electróns da capa de valencia do boro distribúense, para que a repulsión entre eles sexa mínima, dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero. Como non ten pares de electróns non enlazantes, a xeometría será **plana triangular**.

BeI₂: Os dous pares de electróns da capa de valencia do berilio distribúense enfrontados para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como non ten pares non son enlazantes, a xeometría será **lineal**.

CCl₄: O carbono ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os catro pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **tetraédrica**.

NH₃: O nitróxeno ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como un dos pares non enlaza con ningún átomo, a xeometría da molécula será **piramidal trigonal**. Os ángulos de enlace son algo menores que os internos dun tetraedro, debido á repulsión que exerce o par de electróns non enlazante sobre os enlazantes.

b) Só é polar a molécula de **amoníaco**, xa que ten forma de pirámide trigonal co nitróxeno nun vértice e átomos de hidróxeno nos outros tres. Segundo esta xeometría non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, polo que a molécula será polar. No resto das moléculas os momentos dipolares dos enlaces anuláanse facendo que o conxunto da molécula sexa apolar.

- **Razoa qué tipo de enlace ou forza de atracción se rompe ao:** a) Fundir monobromuro de litio. b) Fundir monoóxido de calcio. c) Disolver bromo molecular en tetracloruro de carbono. d) Evaporar auga. (Set-97)

Resolución:

a) O monobromuro de litio, LiBr, é un composto iónico. Para fundilo haberá que romper **forzas de atracción electrostática** entre ións.

b) O monoóxido de calcio, CaO, é un composto iónico. Para fundilo haberá que romper **forzas de atracción electrostática** entre ións.

c) O bromo molecular está formado por moléculas apolares de Br₂ que se unen entre si por forzas intermoleculares tipo **dipolo instantáneo-dipolo inducido**, polo que serán este tipo de forzas as que hai que romper para separar as súas moléculas cando se dissolve en tetracloruro de carbono, composto que tamén ten o mesmo tipo de unións por ser apolares as súas moléculas.

d) A auga está formada por moléculas polares. As moléculas de H₂O teñen átomos de hidróxeno enlazados covalentemente a un átomo moi electronegativo e pequeno, o osíxeno, que atrae cara a si os pares de electróns de enlace adquirindo unha carga parcial negativa e deixando aos hidróxenos con carga parcial

positiva. A atracción entre estas cargas parciais é a responsable da unión entre moléculas. Este tipo de enlaces chámanse **enlaces de hidróxeno** e serán os que se deben romper para separar as moléculas de auga cando se evapora.

- **Dados os elementos do Sistema Periódico: A, B e C de números atómicos 8, 16 e 19 respectivamente: a) Escribe a súa configuración electrónica. b) Indica o elemento no que o primeiro potencial de ionización sexa maior. Razóao. c) Indica o tipo de enlace e dúas propiedades características dos compostos formados polos elementos A e B. Razóao. (Xuñ-98)**

Resolución:

a) Configuracións electrónicas para os átomos en estado fundamental:

A ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4$

B ($Z = 16$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

C ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

b) O primeiro potencial de ionización é a enerxía mínima necesaria para arrancar un electrón, o menos atraído, a un átomo en estado fundamental e gasoso. Dos elementos A, B e C, o que ten o primeiro potencial de ionización maior é o **B** porque ao ter menor número de capas de electróns (só dúas) ten o núcleo menos apantallado e os seus electróns atraídos con máis forza, sendo necesario comunicarlle máis enerxía para arrancarlle un electrón.

c) Cando se unen os átomos A e B, ambos non metais e de electronegatividades parecidas por pertencer ao mesmo grupo (o 16), compartirán electróns para formar enlaces covalentes. Este tipo de unión dará lugar á formación de moléculas e o compostos serán moleculares, caracterizados por propiedades como:

- Puntos de fusión e ebulición baixos.
- Mala conductividade da corrente eléctrica.

- **Supoñamos que os sólidos cristalinos de cada un dos grupos seguintes cristalizan na mesma rede: (1) NaF, KF, LiF. (2) NaF, NaCl, NaBr. (3) MgS, CaS. Razoa: a) ¿Cal é o composto de maior enerxía reticular de cada grupo? b) ¿Cal é o composto de menor punto de fusión de cada grupo? (Xuñ-99)**

Resolución:

a) A enerxía de rede é a enerxía desprendida cando se forma un mol de cristal iónico a partir dos seus ións compoñentes en estado gasoso. Tendo en conta que estas atraccións son electrostáticas, a enerxía de rede aumenta (en valor absoluto) ao diminuír o radio dos ións e ao aumentar a carga destes.

(1) NaF, KF, LiF.

Todos son compostos iónicos co mesmo tipo de anións: F^- . Diferéncianse nos seus catións: Na^+ , K^+ , Li^+ , que pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica: O máis pequeno é o Li^+ , por ter menor número de capas de electróns. Como a enerxía de rede é maior canto menor sexa o radio dos ións, o **LiF** será o de maior enerxía de rede do grupo.

(2) NaF, NaCl, NaBr.

Todos son compostos iónicos co mesmo tipo de catións: Na^+ . Diferéncianse nos seus anións: F^- , Cl^- , Br^- , que pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica. O máis pequeno é o F^- , por ter menor número de capas de electróns. Como a enerxía de rede é maior canto menor sexa o radio dos ións, o **NaF** será o de maior enerxía de rede do grupo.

(3) MgS, CaS.

Ambos son compostos iónicos co mesmo tipo de anións: S^{2-} . Diferéncianse nos seus catións: Mg^{2+} , Ca^{2+} , que pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica. O máis pequeno é o Mg^{2+} , por ter unha capa de electróns

menos. Como a enerxía de rede é maior canto menor sexa o radio dos ións, o **MgS** será o de maior enerxía de rede do grupo.

b) Canto menor sexa a enerxía de rede do composto, menor é a unión entre ións e máis baixo será o seu punto de fusión.

(2) NaF, KF, LiF.

Todos son compostos iónicos co mesmo tipo de anións: F^- . Diferéncianse nos seus catións: Na^+ , K^+ , Li^+ , que pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica. O máis grande é o K^+ , por ter maior número de capas de electróns. Como a enerxía de rede é menor canto maior sexa o radio dos ións, o **KF** será o de menor enerxía de rede do grupo e, polo tanto, o de menor punto de fusión.

(2) NaF, NaCl, NaBr.

Todos son compostos iónicos co mesmo tipo de catións: Na^+ . Diferéncianse nos seus anións: F^- , Cl^- , Br^- , que pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica. O máis grande é o Br^- , por ter maior número de capas de electróns. Como a enerxía de rede é menor canto maior sexa o radio dos ións, o **NaBr** será o de menor enerxía de rede do grupo e, polo tanto, o de menor punto de fusión.

(3) MgS, CaS.

Ambos son compostos iónicos co mesmo tipo de anións: S^{2-} . Diferéncianse nos seus catións: Mg^{2+} , Ca^{2+} , que pertencen ao mesmo grupo da táboa periódica. O máis grande é o Ca^{2+} , por ter unha capa máis de electróns. Como a enerxía de rede é menor canto maior sexa o radio dos ións, o **CaS** será o de menor enerxía de rede dos dous e, polo tanto, o de menor punto de fusión.

- a) **Dados os elementos A, B e C de números atómicos 19, 17 e 12, respectivamente, indica razoándoo as respostas: (a₁) Estructura electrónica dos seus respectivos estados fundamentais. (a₂) Tipo de enlace formado cando se unen A e B, e cando se unen entre si átomos de carbono.**
b) **Define enerxía (potencial) de ionización. Explica cómo depende o potencial de ionización da carga nuclear e do tamaño dos átomos. (Xuñ-99)**

Resolución:

a₁) Para facer as estruturas electrónicas para os átomos en estado fundamental hai que ter en conta o principio de exclusión de Pauli e que os orbitais éñchense en orde crecente de enerxía:

A ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

B ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

C ($Z = 12$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

a₂) O átomo A é electropositivo, con tendencia a perder un electrón para adquirir a configuración electrónica de gas nobre. O átomo B é un elemento moi electronegativo, con tendencia a ganar un electrón para adquirir a configuración electrónica de gas nobre. Cando se xuntan A e B, os átomos de A ceden electróns aos átomos de B, formando ións positivos e negativos respectivamente. Os ións formados atráense por atraccións de tipo electrostático e o enlace así formado é un **enlace iónico**.

Cando se unen entre si átomos de carbono, por ter a mesma electronegatividade e ser non metais, formarán **enlaces covalentes** nos que comparten electróns.

b) A enerxía de ionización é a enerxía mínima necesaria para arrancar un electrón, o menos atraído, a un átomo en estado fundamental e gasoso.

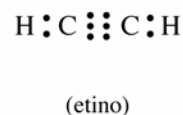
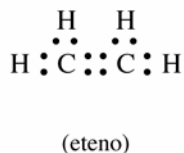
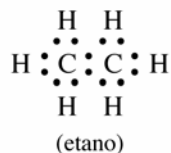
Canto maior sexa a carga nuclear os electróns estarán máis atraídos e serán máis difíciles de arrancar: haberá que comunicarlle máis enerxía para arrancar un electrón e será maior o potencial de ionización.

Canto maior sexa o tamaño dos átomos máis lonxe estarán os electróns do núcleo, polo que serán máis fáciles de arrancar e haberá que comunicar menos enerxía para esto. Se ademais o maior tamaño implica un maior número de capas de electróns, o núcleo estará máis apantallado e os electróns menos atraídos, polo tanto, serán máis fáciles de

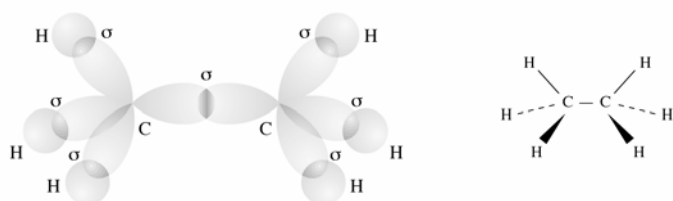
arrancar e haberá que comunicar menos enerxía para esto. Concluindo, canto maior sexa o tamaño dos átomos menor será o potencial de ionización.

- **Explica razoadamente o tipo de enlace nas seguintes moléculas: a) Etano. b) Eteno. c) Etino. (Set-99)**

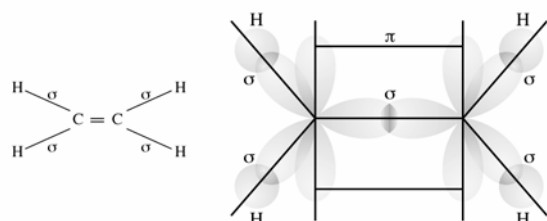
As tres moléculas están formadas por carbono e hidróxeno que comparten electróns formando enlaces covalentes. Facendo as estruturas de Lewis vemos o número de enlaces e electróns que os compoñen:



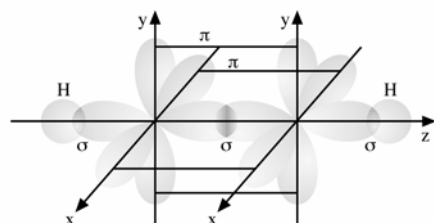
a) No etano todos os enlaces son enlaces sinxelos. Empregando a TEV, diremos que estes enlaces son enlaces sigma formados por solapamento frontal entre orbitais híbridos sp^3 no caso do enlace C-C, e entre un orbital híbrido sp^3 e o orbital 1s do hidróxeno no resto dos casos.



b) No eteno hai un enlace dobre, composto por un enlace sigma entre dous orbitais híbridos sp^2 dos carbonos e un enlace pi formado por solapamento lateral de dous orbitais p sen hibridar dos átomos de carbono. Cada un dos restantes enlaces é un enlace sigma formado por solapamento frontal entre un orbital híbrido sp^2 do carbono e o orbital 1s do hidróxeno.



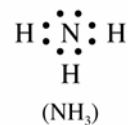
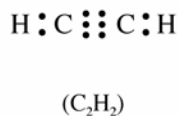
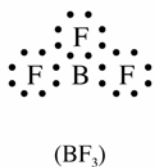
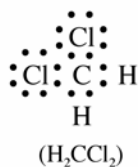
c) No etino hai un enlace triple composto por un enlace sigma entre dous orbitais híbridos sp dos carbonos e dous enlaces pi formados por solapamento lateral entre pares de orbitais p sen hibridar dos átomos de carbono. Cada un dos restantes enlaces é un enlace sigma formado por solapamento frontal entre un orbital híbrido sp do carbono e o orbital 1s do hidróxeno.



- **Dadas as seguintes moléculas: Diclorometano, trifluoruro de boro, etino e amoníaco: a) Xustifica a súa xeometría molecular. b) Indica cales presentan momento dipolar. Razóao. (Set-00)**

Resolución:

a) Comezamos por escribir as estruturas de Lewis destas moléculas para ver as unións que existen entre os átomos e a presenza de pares solitarios:



A partir destas estruturas, e empregando a teoría da repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV), podemos predicir a súa xeometría. A TRPECV supón que os electróns da capa de valencia do átomo central, agrupados por pares, sitúanse na forma xeométrica na que se atopan o máis lonxe posible para que a repulsión entre eles sexa mínima.

H₂CCl₂: O carbono ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como os catro pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **tetraédrica**.

BF₃: Os tres pares de electróns da capa de valencia do boro distribúense, para que a repulsión entre eles sexa mínima, dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero. Como non ten pares de electróns non enlazantes, a xeometría será **plana triangular**.

C₂H₂: Cada carbono ten catro pares de electróns na capa de valencia que forman un enlace triple e outro sinxelo. Como segundo a TRPECV os pares de electróns que forman os enlaces múltiples considéranse como un único par de electróns cando se distribúen, a efectos prácticos, cada carbono ten dous pares de electróns no seu contorno. Dous pares de electróns distribúense enfrontados para que a repulsión entre eles sexa mínima e, posto que os dous pares son enlazantes, a xeometría da molécula será **lineal**.

NH₃: O nitróxeno ten catro pares de electróns na capa de valencia, que se distribúen tetraedricamente para que a repulsión entre eles sexa mínima. Como un dos pares non enlaza con ningún átomo, a xeometría da molécula será **piramidal trigonal**. Os ángulos de enlace son algo menores que os internos dun tetraedro, debido á repulsión que exerce o par de electróns non enlazante sobre os enlazantes.

b) A polaridade da molécula queda determinada pola polaridade dos enlaces e a xeometría da dita molécula:

H₂CCl₂: A molécula ten forma de tetraedro no que o carbono está no centro, dous vértices son Cl e outros dous son H. Segundo esta xeometría non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, polo que a molécula será **polar**.

BF₃: A molécula ten forma de triángulo equilátero co boro no centro e átomos de F nos vértices. Segundo esta xeometría anuláanse os momentos dipolares dos enlaces, polo que a molécula será **apolar**.

C₂H₂: A molécula ten unha xeometría lineal na que se anulan os momentos dipolares dos enlaces, polo que a molécula será **apolar**.

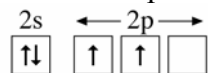
NH₃: A molécula ten forma de pirámide trigonal co nitróxeno nun vértice e átomos de hidróxeno nos outros tres. Segundo esta xeometría non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, polo que a molécula será **polar**.

- Pon un exemplo dunha molécula que conteña: a) un carbono con hibridación sp ; b) un carbono con hibridación sp^2 ; c) un carbono con hibridación sp^3 ; d) un nitróxeno con hibridación sp^3 . Razona todas as respostas. (Set-01).

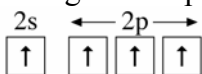
Resolución:

O carbono ten a seguinte configuración electrónica:

C: $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Para a última capa:



Vemos que o carbono ten só dous electróns desapareados, polo que para explicar o feito de que forme catro enlaces é necesario supoñer que promociona un electrón do orbital 2s ao 2p baleiro. A enerxía necesaria para isto non é moi grande e compensarase coa enerxía desprendida ao formarse os catro enlaces. A configuración para a última capa será agora:



A partir desta situación pódense dar distintos tipos de hibridacións:

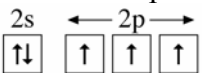
a) Hibridación sp : combínanse o orbital 2s cun 2p para dar dous orbitais híbridos sp , cada un cun electrón e posibilidade de formar un enlace σ . Quedan dous orbitais 2p sen hibridar e semiocupados que poden formar dous enlaces π . Como consecuencia, o carbono con esta hibridación formará un enlace sinxelo (enlace σ) e outro triple (1 enlace σ + 2 enlaces π). Atopamos este tipo de hibridación nos carbonos que forman enlaces triples, por exemplo no **etino**: $HC\equiv CH$.

b) Hibridación sp^2 : combínanse o orbital 2s con dous orbitais 2p para dar tres orbitais híbridos sp^2 , cada un cun electrón e con posibilidade de formar un enlace σ . Queda un orbital 2p sen hibridar e semiocupado que pode formar un enlace π . Como consecuencia, o carbono con esta hibridación formará dous enlaces sinxelos (enlaces σ) e outro dobre (1 enlace σ + 1 enlace π). Atopamos este tipo de hibridación nos carbonos que forman enlaces dobres, por exemplo no **eteno**: $H_2C=CH_2$.

c) Hibridación sp^3 : combínanse o orbital 2s con tres orbitais 2p para dar catro orbitais híbridos sp^3 , cada un cun electrón e con posibilidade de formar un enlace σ . Como consecuencia, o carbono con esta hibridación formará catro enlaces sinxelos (enlaces σ). Atopamos este tipo de hibridación nos carbonos que só forman enlaces sinxelos, por exemplo no **metano**: CH_4 .

d) A configuración electrónica para o átomo de nitróxeno é:

N: $1s^2 2s^2 2p^3 \Rightarrow$ Para a última capa:



Se os orbitais do nitróxeno se combinan para formar catro orbitais híbridos sp^3 , un quedará cheo e non formará enlace; os outros, cada un cun electrón, poderán formar tres enlaces sinxelos (enlaces σ). Atopamos este tipo de hibridación cando o nitróxeno se une mediante enlaces sinxelos, por exemplo no **amoníaco**: NH_3 .

- a) ¿Cal dos seguintes compostos é máis soluble en auga, CsI ou CaO? Xustifica a resposta. b) ¿Cales son as diferencias máis importantes entre un enlace sigma e un pi? (Xuñ-02)

Resolución:

a) O ioduro de cesio e o óxido de calcio son dous compostos iónicos. O CsI está formado por anións I^- e catións Cs^+ , e o CaO está formado por anións O^{2-} e catións Ca^{2+} .

Consultando a táboa periódica podemos comparar estes ións:

O anión O^{2-} é máis pequeno (menor número de capas de electróns) e ten máis carga que o I^- .

O catión Ca^{2+} é máis pequeno (menor número de capas de electróns) e ten máis carga que o Cs^+ .

A enerxía de rede aumenta ao aumentar a carga e ao diminuír o radio dos ións. Como o CsI ten ións máis grandes e menos cargados terá menor enerxía de rede.

Cando estes compostos iónicos se disolven en disolventes polares como a auga, os seus ións atraen ás moléculas do disolvente polo extremo que ten carga oposta á súa e establecen enlaces débiles con elas. A enerxía liberada na formación destes enlaces acostuma ser maior que a enerxía de rede do composto, e este remata por esboroarse. Segundo isto, canto menor sexa a enerxía de rede do composto máis soluble será. Polo tanto, o **CsI** será o máis soluble na auga.

b) Cando se forman os enlaces covalentes ten lugar un **solapamento** entre orbitais. Se este solapamento é frontal, a rexión de densidade electrónica máxima é a que rodea ao eixe internuclear e o enlace denomínase enlace sigma. Cando o solapamento é lateral, caso de dous orbitais p con eixes paralelos, fórmanse dúas rexións de densidade electrónica elevada, unha a cada lado do eixe de acercamento, e unha zona de densidade electrónica nula ao longo do eixe internuclear, enlace que se coñece como enlace pi.

Como o solapamento que acompaña á formación dun enlace sigma é maior que o que lle corresponde a un enlace pi, a **enerxía desprendida** na formación dun enlace sigma é maior que a do enlace pi, e o enlace sigma é máis **forte** que o enlace pi, sendo este último máis fácil de romper.

TEMA 3: TERMOQUÍMICA

1. Calcula a variación de enerxía interna dun gas nos seguintes casos:

- Se absorbe unha calor de 100 J e realiza un traballo de 75 J.
- Se desprende 200 J en forma de calor e realiza un traballo de 0,1 kJ.

Resolución:

a) A calor absorbida é positiva e o traballo realizado polo sistema é negativo. Segundo o primeiro principio da termodinámica:

$$\Delta U = q + W = 100 - 75 = 25 \text{ J}$$

b) A calor desprendida é negativa e o traballo realizado polo sistema tamén, entón segundo o primeiro principio:

$$\Delta U = q + W = -200 - 100 = -300 \text{ J}$$

2. Calcula o traballo realizado cando se comprime un gas desde un volume de 5,0 dm³ ata outro de 2,0 dm³, baixo unha presión constante de 10⁴ Pa. ¿Cal foi a variación de enerxía interna nese proceso se a calor que se desprende no proceso serviu para incrementar a temperatura de 10 g de auga en 0,5 °C?

Dato: $c_e(\text{auga}) = 4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Resolución:

Imos calcular o traballo empregando unidades do S.I. para que o resultado estea en xulios:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$\Delta V = V - V_0 = 2 - 5 = -3 \text{ dm}^3 = -3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -10^4 \cdot (-3 \cdot 10^{-3}) = 30 \text{ J}$$

Para calcular a variación de enerxía interna do proceso necesitamos coñecer, ademais do traballo, a calor que se intercambiou no proceso. Se a calor desprendida polo gas serviu para incrementar a temperatura de 10 g de auga en 0,5 °C, podemos calcular esta calor. Empregando unidades do S.I.:

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 0,010 \cdot 4180 \cdot 0,5 = 21 \text{ J}$$

A auga absorbeu unha calor de 21 J que desprendeu o gas:

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q_{\text{cedida}} = -21 \text{ J}$$

Agora podemos calcular a variación de enerxía interna:

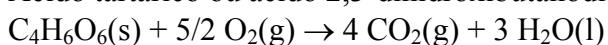
$$\Delta U = q + W = -21 + 30 = 9 \text{ J}$$

3. Na combustión, a volume constante, de 3 gramos de ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico), sólido, a 25 °C, despréndense 23,7 kJ. Calcula a calor de combustión a presión constante e á mesma temperatura. Dato: a auga obtida na combustión está en estado líquido.

Resolución:

Comezamos por formular o ácido tartárico e escribir a ecuación da súa combustión.

Ácido tartárico ou ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico : HOOC – CHOH – CHOH – COOH



Coñecemos a calor de combustión a volume constante para 3 g de ácido tartárico, entón podemos coñecer esta calor para un mol do composto:

$$M_r(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = 12 \cdot 4 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 6 = 150$$

$$q_v = \frac{-23700 \text{ kJ}}{3 \text{ g ácido}} \cdot \frac{150 \text{ g ácido}}{1 \text{ mol}} = -1185 \text{ kJ/mol}$$

Observando a ecuación do proceso vemos que cando arde un mol de ácido tartárico hai 4 moles de gas nos produtos e 2,5 moles de gas nos reactivos, entón a variación de número de moles de gas no proceso é:

$$\Delta n = n - n_0 = 4 - 2,5 = 1,5 \text{ mol}$$

Para calcular a calor a presión constante debemos ter coidado de expresar R en unidades adecuadas, neste caso empregamos $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$, xa que imos empregar o kJ como unidade para a calor.

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -1185 + 1,5 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -1181 \text{ kJ/mol}$$

4. Dada a seguinte ecuación: $2 \text{ HCl(g)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Cl}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H < 0$. Indica, de forma razoada, se a igual temperatura ΔH para o proceso será maior, menor ou igual que ΔU .

Resolución:

A relación entre a variación de entalpía e a variación de enerxía interna vén dada por:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Observando a ecuación do proceso podemos calcular a variación do número de moles de gas:

$$\Delta n = 2 - 2,5 = -0,5 \text{ mol}$$

Como $\Delta n < 0$ e R e T sempre son positivas, o termo $-\Delta n \cdot R \cdot T$ será positivo. Entón a variación de enerxía interna será numericamente maior que a variación de entalpía do proceso, pero como é negativa ($\Delta H < 0$), o valor absoluto de ΔU será menor que o da variación de entalpía. Entón:

ΔH será maior, en valor absoluto, que ΔU .

5. Dada a ecuación termoquímica: $2 \text{ C}_6\text{H}_6\text{(l)} + 15 \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 12 \text{ CO}_2\text{(g)} + 6 \text{ H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H < 0$. Indica, de forma razoada, se a igual temperatura a enerxía liberada en forma de calor a volume constante é maior, menor ou igual que a liberada a presión constante.

Resolución:

Como $q_p = \Delta H$ e $\Delta H < 0$, a calor a presión constante será negativa. A relación entre a calor a presión constante e a calor a volume constante vén dada por:

$$q_v = q_p - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Se observamos a ecuación do proceso podemos calcular a variación do número de moles de gas:

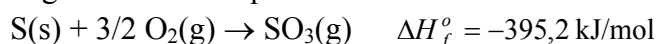
$$\Delta n = 12 + 6 - 15 = 3$$

$\Delta n > 0$, entón o termo $-\Delta n \cdot R \cdot T$ será negativo e a calor a volume constante será numericamente menor que a calor a presión constante, pero como é negativa, o valor absoluto da calor a volume constante será maior que o da calor a presión constante. É dicir, **a enerxía liberada en forma de calor a volume constante é maior que a liberada a presión constante**. A razón é que cando a reacción se realiza a presión constante, parte da calor desprendida emprégase no traballo de expansión (aumento de volume).

6. Se a entalpía de formación en condicións estándar do trióxido de xofre gasoso é $-395,2 \text{ kJ/mol}$. Calcula a variación de enerxía interna asociada a ese proceso nesas condicións.

Resolución:

Segundo os datos que temos:



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Observando a variación de moles de gas na ecuación do proceso:

$$\Delta n = 1 - 3/2 = -1/2 \text{ mol}$$

Substituíndo:

$$\Delta U = -395,2 - (-1/2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -394 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_f^\circ = -394 \text{ kJ/mol}$$

7. **Sinala se son verdadeiras ou falsas as seguintes afirmacións:**

- O traballo é unha función de estado.**
- Cando un gas se expande contra o baleiro, o traballo que realiza é nulo.**
- A variación de enerxía interna dun proceso depende, non só dos estados inicial e final, senón tamén do tipo de transformación efectuada.**
- Nun proceso exotérmico $\Delta H < 0$.**
- A lei de Hess baséase en que a entalpía é unha función de estado.**
- Un sistema non pode absorber calor sen que aumente a súa enerxía interna.**
- A presión e a densidade son propiedades intensivas dun sistema.**

Resolución:

- Falsa.** O traballo non é unha función de estado porque depende das etapas polas que transcorra o proceso, non só do estado inicial e final.
 - Verdadeira.** Cando un gas se expande contra o baleiro non necesita vencer ningunha forza, e se a forza é nula non realiza traballo.
 - Falsa.** A enerxía interna é unha función de estado, entón depende só dos estados inicial e final, non do tipo de transformación efectuada.
 - Verdadeira.** Nun proceso exotérmico despréndese calor, polo tanto, a calor é negativa. Como ΔH coincide coa calor a presión constante, tamén será negativa: $\Delta H < 0$.
 - Verdadeira.**
 - Falsa.** A variación de enerxía interna depende da calor e do traballo. Se o sistema absorbe calor a enerxía interna pode aumentar ou non, dependendo de se o sistema realiza traballo.
 - Verdadeira.** A presión e a densidade son propiedades intensivas porque non dependen da cantidade de materia do sistema.
8. **A reacción química $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ realízase nun recipiente pechado (volumen constante). A calor posta en xogo na dita reacción equivale a:** a) **A variación de enerxía interna do sistema reaccionante.** b) **A variación de entalpía do dito sistema.** c) **A calquera das dúas, xa que ambas presentan o mesmo valor. Comenta as tres afirmacións anteriores, indicando a súa validez ou a súa invalidez, xustificando as respostas. (Selectividade COU. Set-91)**

Resolución:

a) A resposta é **válida** sempre: a calor a volume constante equivale á variación de enerxía interna do sistema reaccionante.

b) A calor a volume constante equivale á variación de enerxía interna do sistema reaccionante, e a relación entre a variación de enerxía interna e a variación de entalpía dun sistema gasoso é:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

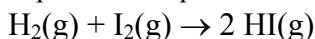
Entón a resposta só é válida no caso de non haber variación de número de moles de gas e que, polo tanto, coincidan a variación de entalpía coa de enerxía interna. Neste caso hai dous moles de gas nos reactivos e un mol de gas nos produtos, polo tanto hai variación de número de moles de gas: a afirmación é **inválida**.

c) Polo razoamento que vimos no apartado anterior, a resposta só é válida no caso de non haber variación de número de moles de gas e que, polo tanto, coincidan a variación de entalpía coa de enerxía interna. Como xa dixemos, non coinciden: a afirmación é **inválida**.

9. Na reacción do gas hidróxeno con iodo gasoso para producir ioduro de hidróxeno gasoso, ¿poderías dicir se diferirá moito o valor da variación de entalpía e o da variación de enerxía interna do proceso a unha determinada temperatura?

Resolución:

O proceso do que se nos fala é:



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Se observamos a ecuación do proceso vemos que non hai variación de número de moles de gas ($\Delta n = 0$), entón o valor da variación de entalpía e o da variación de enerxía interna do proceso a unha determinada temperatura serán iguais:

$$\Delta U = \Delta H$$

10. O apagado da cal viva (óxido de calcio sólido) consiste na súa reacción coa auga líquida dando lugar á formación de hidróxido de calcio sólido. Cando se apagan 250 kg de cal viva despréndense 291,1 kJ, a presión constante. Calcula a entalpía do proceso e escribe a ecuación termoquímica que o representa.

Resolución:

Como coñecemos a calor desprendida no apagado de 250 kg de cal viva podemos calcular a que se desprende no apagado de 1 mol, que é a entalpía do proceso:

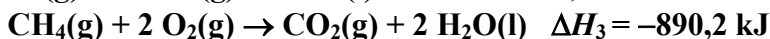
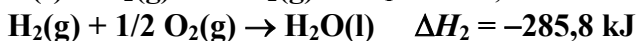
$$M_r(\text{CaO}) = 40,1 + 16,0 = 56,1$$

$$\Delta H = \frac{-291,1 \text{ kJ}}{250 \text{ kg de CaO}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{56,1 \text{ g de CaO}}{1 \text{ mol de CaO}} = -65,3 \text{ J/mol}$$

A ecuación termoquímica do proceso será:

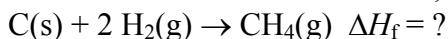


11. Calcula a calor de formación do metano (gas) a partir dos datos:

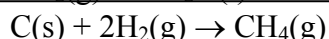
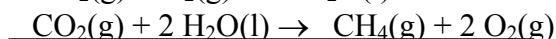
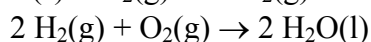
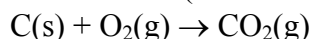


Resolución:

A ecuación de formación do metano, para a que queremos calcular a entalpía (calor a presión constante) é:



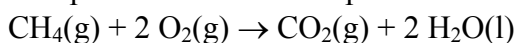
Podemos obter esta ecuación a partir das que temos como datos: a primeira máis a segunda multiplicada por dous menos a terceira (sumando a inversa).



Segundo a lei de Hess, a entalpía da ecuación obtida obtense combinando do mesmo xeito as entalpías das ecuacións que tiñamos como datos:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + 2 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3 = -393,5 + 2 \cdot (-285,8) - (-890,2) = -74,9 \text{ kJ/mol}$$

Outro xeito de resolver este exercicio é expresar a entalpía de combustión do metano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:



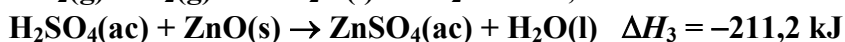
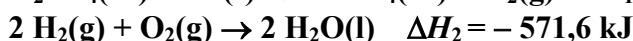
$$\Delta H_c = \Delta H_f(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{CH}_4)$$

Nesta relación, o único valor descoñecido é a entalpía de formación do metano, o que nos permite calculala:

$$-890,2 = -393,5 + 2 \cdot (-285,8) - \Delta H_f(\text{CH}_4)$$

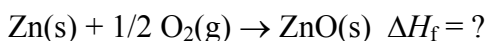
$$\Delta H_f(\text{CH}_4) = -393,5 + 2 \cdot (-285,8) + 890,2 = -74,9 \text{ kJ/mol}$$

12. Calcula a calor de formación do óxido de cinc a partir dos seguintes datos:

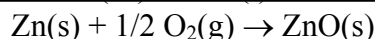
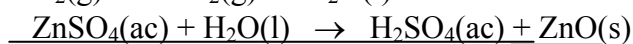
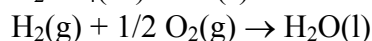
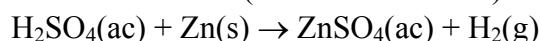


Resolución:

A ecuación de formación do óxido de cinc para a que queremos calcular a entalpía é:



Podemos obter esta ecuación a partir das que temos como datos: a primeira máis a segunda multiplicada por un medio menos a terceira (sumando a inversa).



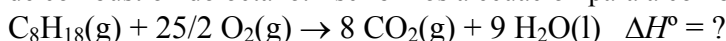
Segundo a lei de Hess, a entalpía da ecuación obtida obtense combinando do mesmo xeito as entalpías das ecuacións que tiñamos como datos:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + 1/2 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3 = -334,8 + 1/2 \cdot (-571,6) - (-211,2) = -409 \text{ kJ/mol}$$

13. A entalpía de formación do octano líquido vale -252 kJ/mol . As entalpías estándar de combustión do carbono (grafito) para formar CO_2 (gas) e do hidróxeno (gas) para formar auga (líquida) son $-393,5$ e $-285,8 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. Calcula a cantidade de calor desprendida na combustión completa de 10 g de octano.

Resolución:

Para calcular a cantidade de calor desprendida na combustión de 10 g de octano temos que calcular primeiro a entalpía de combustión do octano. Escribimos a ecuación para a combustión do octano:



Podemos expresar a entalpía de combustión do octano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:

$$\Delta H^\circ = 8 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18})$$

A combustión de carbono para formar CO_2 (gas) é a formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ e a combustión do hidróxeno (gas) para formar auga (líquida) é a formación de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, entón temos todos os datos que necesitamos para calcular a entalpía de combustión do octano en condicións estándar:

$$\Delta H^\circ = 8 \cdot (-393,5) + 9 \cdot (-285,8) - (-252) = -5468 \text{ kJ/mol}$$

Chegaríamos ao mesmo resultado combinando as ecuacións dos datos para obter a de combustión.

Coñecido o calor desprendido na combustión de 1 mol podemos calcular o calor desprendido na combustión de 10 g:

$$M_r(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot 12 + 18 \cdot 1 = 114$$

$$10 \text{ g de C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g de C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{-5468 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18}} = -480 \text{ kJ}$$

14. As entalpías de formación estándar do etano gas, dióxido de carbono gas e auga líquida son $-84,7$, $-393,5$ e $-285,8$ kJ/mol, respectivamente. Calcula a calor desprendida na combustión completa de 60 g de etano.

Resolución:

Para calcular a cantidade de calor desprendida na combustión de 60 g de etano temos que calcular primeiro a entalpía de combustión do etano. Escribimos a ecuación para a combustión do etano:



Podemos expresar a entalpía de combustión do etano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Substituíndo:

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-84,7) = -1560 \text{ kJ/mol}$$

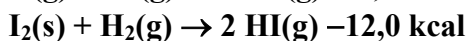
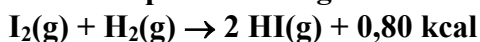
Chegaríamos ao mesmo resultado combinando as ecuacións dos datos para obter a de combustión.

Coñecido o calor desprendido na combustión de 1 mol de etano, podemos calcular o calor desprendido na combustión de 60 g:

$$M_r(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 30$$

$$60 \text{ g de C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g de C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{-1560 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_2\text{H}_6} = \mathbf{-3120 \text{ kJ}}$$

15. Calcula a partir das seguintes reaccións:

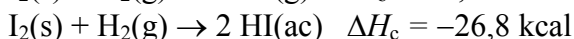
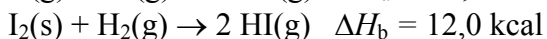
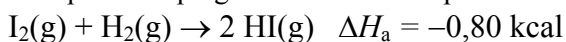


a) A calor latente molar de sublimación do iodo

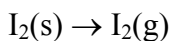
b) A calor molar de disolución do ioduro de hidróxeno.

Resolución:

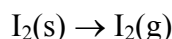
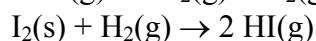
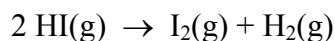
Para poder empregar a lei de Hess expresamos as calores de reacción como entalpías (supoñendo presión constante):



a) A calor latente molar de sublimación do iodo é a calor posta en xogo cando 1 mol de iodo sólido se sublima converténdose en iodo gasoso:



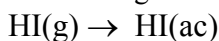
Podemos obter esta ecuación a partir das que temos como datos: sumando a inversa da primeira máis a segunda:



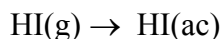
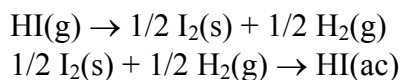
Segundo a lei de Hess, obtemos a entalpía da ecuación obtida combinando do mesmo xeito as entalpías:

$$\Delta H = -\Delta H_a + \Delta H_b = -(-0,80) + 12,0 = \mathbf{12,8 \text{ kcal/mol}}$$

b) A calor molar de disolución do ioduro de hidróxeno é a calor posta en xogo cando se dissolve 1 mol de ioduro de hidróxeno gasoso en suficiente disolvente:



Podemos obter esta ecuación a partir das que temos como datos: a inversa da metade da segunda máis a metade da terceira:

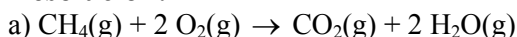


Segundo a lei de Hess, obtemos a entalpía da ecuación obtida combinando do mesmo xeito as entalpías:

$$\Delta H = -1/2 \Delta H_b + 1/2 \Delta H_c = -1/2 \cdot (12,0) + 1/2 \cdot (-26,8) = -19,4 \text{ kcal/mol}$$

16. A combustión, a presión atmosférica, de 1 gramo de metano, con formación de CO₂(g) e H₂O(g), libera 50 kJ. a) ¿Cal é o valor de ΔH para a reacción: CH₄(g) + 2 O₂(g) → CO₂(g) + 2 H₂O(g)? b) Se ΔH_f^o (CO₂(g)) = -394 kJ/mol e ΔH_f^o (H₂O(g)) = -242 kJ/mol, determina o valor de ΔH_f^o do metano. (Selectividade COU. Set-91)

Resolución:

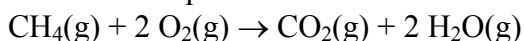


Coñecemos a calor desprendida na combustión de 1 gramo de metano, da que calculamos a calor desprendida na combustión de 1 mol deste que, a presión constante, é a entalpía da reacción de combustión:

$$M_r(\text{CH}_4) = 12 + 4 \cdot 1 = 16$$

$$\Delta H = \frac{-50 \text{ kJ}}{1 \text{ g de CH}_4} \cdot \frac{16 \text{ g de CH}_4}{1 \text{ mol de CH}_4} = -800 \text{ kJ/mol}$$

b) Segundo a lei de Hess, podemos expresar a entalpía de combustión do metano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:



$$\Delta H^o = \Delta H_f^o (\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^o (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^o (\text{CH}_4)$$

Supoñendo que a entalpía de combustión do apartado anterior corresponde ás condicións estándar, o único valor descoñecido é a entalpía estándar de formación do metano:

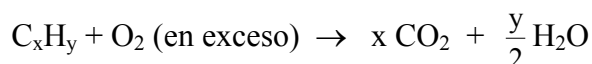
$$-800 = -394 + 2 \cdot (-242) - \Delta H_f^o (\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_f^o (\text{CH}_4) = -394 + 2 \cdot (-242) + 800 = -78 \text{ kJ/mol}$$

17. Por combustión de 1,17 gramos de hidrocarburo, C_xH_y, obtéñense 3,96 gramos de dióxido de carbono e 0,81 gramos de auga, obténdose unha calor pola súa combustión en condicións normais de 49,04 kJ. Se se determinou experimentalmente que a masa molecular do hidrocarburo é 78. Calcula: a) Fórmula empírica e molecular. b) Escribe a ecuación de combustión completa axustada, expresando a súa entalpía de combustión. c) A calor de formación do dito hidrocarburo en condicións normais. Nota: Consulta na táboa 3-1 os datos das entalpías normais de formación do H₂O(l) e do CO₂(g). (Selectividade COU. Xuñ-96)

Resolución:

a) A partir das cantidades dos produtos que resultan da combustión do hidrocarburo podemos calcular a cantidade de carbono e hidróxeno que hai nos 1,17 g que se queimaron:



Cando remata a combustión, todo o carbono que había no hidrocarburo atópase no CO₂ e todo o hidróxeno está na auga. Calcularemos os moles destes elementos que hai nos produtos da combustión, que son os que hai nos 1,17 g de hidrocarburo. A relación entre estes moles dános a fórmula empírica:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

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

$$3,96 \text{ g de CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{44 \text{ g de CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de CO}_2} = 0,09 \text{ mol de C}$$

$$0,81 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ mol de H}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = 0,09 \text{ mol de H}$$

$$\text{Dividindo: } \frac{0,09 \text{ mol de H}}{0,09 \text{ mol de C}} = 1$$

Hai o mesmo número de moles de carbono que de hidróxeno, entón a fórmula empírica é **CH**.

Podemos calcular a fórmula molecular, xa que coñecemos a masa molecular do hidrocarburo, $M_r = 78$.

A fórmula molecular ten que ser un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa que sabemos:

$$M_r(\text{CH}) \cdot n = M_r$$

$$(12 + 1) \cdot n = 78$$

$$n = 6$$

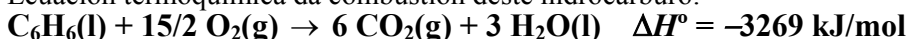
A fórmula molecular contén seis veces á empírica. A fórmula molecular do hidrocarburo é **C₆H₆**.

b) A partir da calor desprendida na combustión de 1,17 g do hidrocarburo podemos coñecer a calor desprendida na combustión de 1 mol deste que, en condicións estándar, será a entalpía normal da reacción de combustión:

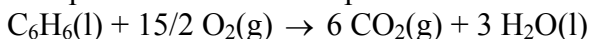
$$M_r(\text{C}_6\text{H}_6) = 78$$

$$\Delta H^\circ = \frac{-49,04 \text{ kJ}}{1,17 \text{ g de C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{78 \text{ g de C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_6} = -3269 \text{ kJ/mol}$$

Ecuación termoquímica da combustión deste hidrocarburo:



c) Segundo a lei de Hess, podemos expresar a entalpía de combustión do hidrocarburo en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:



$$\Delta H^\circ = 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

O único valor descoñecido nesta expresión é a entalpía estándar de formación do hidrocarburo, entón podemos calculala:

$$-3269 = 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) + 3269 = \mathbf{50,6 \text{ kJ/mol}}$$

18. Tendo en conta as entalpías estándar de formación da táboa 3-1, calcula a variación de entalpía en condicións estándar que lle corresponde á reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. ¿Que cantidade de calor se necesita para descompoñer 6 toneladas de pedra calcaria do 85 % de riqueza?

Resolución:

Segundo a lei de Hess, podemos expresar a entalpía desta reacción en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta H^\circ = -635,1 + (-393,5) - (-1206,9) = \mathbf{178,3 \text{ kJ/mol}}$$

O resultado obtido para esta entalpía é positivo, entón o proceso é endotérmico e haberá que comunicar calor para descompoñer o carbonato de calcio: 178,3 kJ para descompoñer un mol deste. Segundo isto, podemos calcular a cantidade de calor necesaria para descompoñer 6 toneladas ($6 \cdot 10^6$ g) de pedra calcaria:

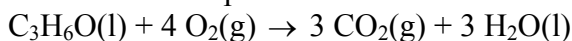
$$M_r(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100$$

$$6 \cdot 10^6 \text{ g de pedra} \cdot \frac{85 \text{ g de CaCO}_3}{100 \text{ g de pedra}} \cdot \frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{100 \text{ g de CaCO}_3} \cdot \frac{178,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CaCO}_3} = 9,09 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

19. Sabendo que a entalpía de combustión da propanona é $\Delta H^\circ = -1787,2 \text{ kJ/mol}$ e que a auga obtida na combustión está en estado líquido, calcula a entalpía normal de formación da propanona, a partir dos datos da táboa 3-1.

Resolución:

Segundo a lei de Hess, podemos expresar a entalpía de combustión da propanona en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:



$$\Delta H^\circ = 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$$

O único valor descoñecido nesta expresión é a entalpía estándar de formación da propanona, entón podemos calculala:

$$-1787,2 = 3 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$$

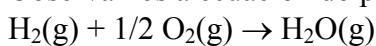
$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 3 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) + 1787,2 = -250,7 \text{ kJ/mol}$$

20. A partir das enerxías medias de enlace (táboa 3-2), calcula a entalpía de formación da auga en estado gasoso e condicións estándar.

Nota: Ten en conta que o enlace entre os dous átomos que forman a molécula de osíxeno é dobre.

Resolución:

Observamos a ecuación do proceso:

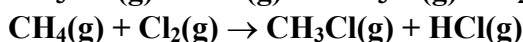
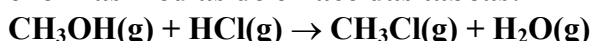


Vemos que na reacción rómpense un mol de enlaces H–H e medio mol de enlaces O=O, e fórmanse dous enlaces H–O, polo tanto:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces formados})$$

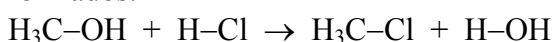
$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H^\circ(\text{H–H}) + 1/2 \Delta H^\circ(\text{O=O}) - 2 \Delta H^\circ(\text{H–O}) = 436 + 1/2 \cdot 494 - 2(460) = -237 \text{ kJ/mol}$$

21. Estima a variación de entalpía normal das seguintes reaccións gasosas, empregando os valores das enerxías medias de enlace das táboas:



Resolución:

Para a primeira reacción: $\text{CH}_3\text{OH(g)} + \text{HCl(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$, imos representar os enlaces rotos e formados:

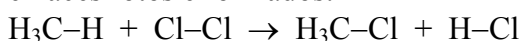


$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces formados})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{C–O}) + \Delta H^\circ(\text{H–Cl}) - \Delta H^\circ(\text{C–Cl}) - \Delta H^\circ(\text{H–O})$$

$$\Delta H^\circ = 352 + 431 - 335 - 460 = -12 \text{ kJ/mol}$$

Facemos o mesmo para a segunda reacción: $\text{CH}_4\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl(g)} + \text{HCl(g)}$. Representamos os enlaces rotos e formados:



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces formados})$$

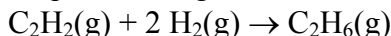
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{C-H}) + \Delta H^\circ(\text{Cl-Cl}) - \Delta H^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta H^\circ(\text{H-Cl})$$

$$\Delta H^\circ = 415 + 243 - 335 - 431 = -108 \text{ kJ/mol}$$

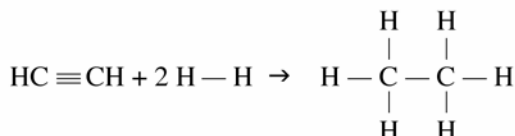
22. A partir das enerxías medias de enlace, calcula o valor aproximado da entalpía estándar de hidroxenación do acetileno (etino) a etano.

Resolución:

En primeiro lugar, escribimos a ecuación para o proceso:



Representando os enlaces rotos e formados:



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^\circ(\text{enlaces formados})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{C} \equiv \text{C}) + 2 \Delta H^\circ(\text{H-H}) - \Delta H^\circ(\text{C-C}) - 4 \Delta H^\circ(\text{H-C})$$

$$\Delta H^\circ = 830 + 2 \cdot (436) - 347 - 4 \cdot (415) = -305 \text{ kJ/mol}$$

23. A oxidación da hidracina (N₂H₄) coa auga osixenada (H₂O₂) catalizada por Cu²⁺ emprégase para a propulsión de foguetes. Na reacción prodúcese nitróxeno e vapor de auga, desprendéndose 154 kcal/mol. a) Calcula a cantidade de auga osixenada necesaria para oxidar completamente 16 g de hidracina. b) Se os reactivos están inicialmente a 24 °C, ¿que temperatura acadarán os gases formados a partir desa cantidade de hidracina, se a súa calor específica molar é 8 cal/mol K? c) Calcula a presión final cando esta reacción se realiza nun recipiente pechado de 100 cm³, supoñendo que os gases formados compórtanse como gases ideais.

Resolución:

a) A partir da ecuación axustada do proceso podemos facer cálculos estequiométricos:



$$M_r(\text{N}_2\text{H}_4) = 14 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 32$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 2 + 16 \cdot 2 = 34$$

$$16 \text{ g N}_2\text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de N}_2\text{H}_2}{32 \text{ g de N}_2\text{H}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol de H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol de N}_2\text{H}_2} = 1 \text{ mol de H}_2\text{O}_2 \text{ (34 g de H}_2\text{O}_2)$$

b) En primeiro lugar calculamos a cantidade de gas que se produce cando reaccionan os 16 g de hidracina:

$$16 \text{ g N}_2\text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de N}_2\text{H}_2}{32 \text{ g de N}_2\text{H}_2} \cdot \frac{5 \text{ mol de gas}}{1 \text{ mol de N}_2\text{H}_2} = 2,5 \text{ mol de gas (N}_2 + \text{H}_2\text{O)}$$

Agora calculamos a calor desprendida no proceso:

$$16 \text{ g N}_2\text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de N}_2\text{H}_2}{32 \text{ g de N}_2\text{H}_2} \cdot \frac{-154 \text{ kcal}}{1 \text{ mol de N}_2\text{H}_2} = -77 \text{ kcal}$$

Esta calor desprendida emprégase en quentar os gases formados (2,5 moles), entón a calor absorbida por estes é 77 kcal. Coa fórmula da calor, en función da calor específica molar, calculamos a temperatura final acadada polos gases:

$$q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$

$$77000 = 2,5 \cdot 8 \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = 3850 \text{ K}$$

$$\Delta T = T - T_0$$

$$T = \Delta T + T_0 = 3850 + 297 = 4147 \text{ K} = 3874 \text{ °C}$$

$$c) P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

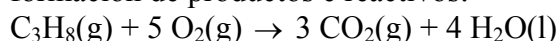
$$P \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 0,082 \cdot 4147$$

$$P = \mathbf{8500 \text{ atm}}$$

24. Consultando a táboa 3-1, calcula a cantidade de calor desprendida na combustión de 1 kg de propano se a reacción ten lugar en condicións estándar. ¿Cal será o valor da variación de enerxía interna?

Resolución:

Segundo a lei de Hess, podemos expresar a entalpía de combustión do propano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:



$$\Delta H^\circ = 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8)$$

$$\Delta H^\circ = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) - (-103,8) = -2219,9 \text{ kJ/mol}$$

Para 1 kg de propano:

$$\Delta H = 10^3 \text{ g de C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{-2219,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8} = -50452 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Observando a variación de moles de gas na ecuación do proceso:

$$\Delta n = 3 - 6 = -3 \text{ mol}$$

Substituíndo:

$$\Delta U = -2219,9 - (-3) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -2212,5 \text{ kJ}$$

Para 1 kg de propano:

$$\Delta U = 10^3 \text{ g de C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{-2212,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8} = \mathbf{-50284 \text{ kJ}}$$

25. Quérese determinar a ΔH do proceso de disolución dun composto iónico AB. Indica o procedemento que se vai seguir e o material empregado. Se ao disolver 0,2 moles da dita substancia en 500 ml de auga prodúcese un incremento de temperatura de 2 °C, ¿cal será o valor de ΔH , en J/mol, para o dito proceso de disolución? Datos: $C_{e(\text{disolución})} = C_{e(\text{auga})} = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. Masa da disolución = masa da auga. Densidade da auga = 1 g cm^{-3} . (Selectividade COU. Xuñ-91 e Set-97)

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, para o que se emprega unha **probeta**. A auga deposítase nun **calorímetro** e mídese a súa temperatura. A continuación pézase o composto que se vai disolver, empregando unha **balanza**, un **vidro de reloxo** (para depositalo) e unha **espátula** (para collelo). Bótase o composto na auga e péchase o calorímetro. Axítase, para facilitar a súa disolución, e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir, anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado vemos que a calor cedida polo composto ao disolverse absorbe a disolución, para a que consideramos que a súa masa é igual á de auga. Non temos datos sobre a capacidade calorífica do calorímetro nin do seu equivalente en auga, entón suporemos que a calor que absorbe o calorímetro é desprezable.

Se a densidade da auga é 1 g cm^{-3} , 500 ml de auga son 500 g de auga.

Coñecemos a calor específica da auga = $4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$, polo que imos obter a calor en xulios e debemos de expresar a masa en gramos e a temperatura en °C.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q = -q_{\text{auga}}$$

$$q = -m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -500 \cdot 4,18 \cdot 2 = -4180 \text{ J}$$

Coñecida a calor desprendida cando se disolven 0,2 moles do composto, podemos calcular a entalpía molar de disolución do dito composto:

$$\Delta H = \frac{-4180 \text{ J}}{0,2 \text{ mol}} = -20900 \text{ J/mol} = \mathbf{-20,9 \text{ kJ/mol}}$$

26. Deséxase determinar a calor da reacción: $\text{HCl}(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Indica o proceso que se debe seguir e describe o material empregado. Se ao mesturar 50 ml de ácido clorhídrico 1 M con 50 ml de hidróxido de sodio 1 M a temperatura varía de 21 °C a 27,5 °C, ¿cal será a calor da reacción anterior? $c_e(\text{auga}) = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$; densidade das disolucións = 1 g/cc. (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

Para determinar a calor de neutralización necesitamos un **calorímetro** (co seu termómetro e axitador) no que poremos unha das disolucións que imos mesturar, por exemplo, os 50 ml de ácido clorhídrico 1 M que colleremos cunha **probeta**. Unha vez depositado o ácido no calorímetro medimos a súa temperatura. A continuación, collemos cunha probeta os 50 ml de hidróxido de sodio 1 M e engadímolos ao contido do calorímetro. Pechamos o calorímetro inmediatamente e axitamos observando a variación de temperatura no termómetro.

Neste caso particular non temos datos sobre a capacidade calorífica do calorímetro nin do seu equivalente en auga, entón suporemos que a calor que absorbe o calorímetro é desprezable.

A densidade das disolucións é 1 g/cm³, polo que, ao mesturar 50 ml dunha cos 50 ml doutra, teremos 100 ml de disolución que terán unha masa de 100 g. Como se trata de disolucións diluídas, consideraremos que teñen a mesma calor específica que a auga = 4,18 J/g °C.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q = -q_{\text{auga}}$$

$$q = -m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -100 \cdot 4,18 \cdot (27,5 - 21) = -2717 \text{ J}$$

Coñecida a calor desprendida cando se reaccionan estas cantidades, podemos calcular a entalpía da reacción:

$$0,050 \text{ L HCl} \cdot 1 \text{ mol/L} = 0,05 \text{ mol HCl}$$

$$\Delta H = -\frac{2717 \text{ J}}{0,05 \text{ mol}} = -54340 \text{ J/mol} = \mathbf{-54,3 \text{ kJ/mol}}$$

27. Deséxase determinar no laboratorio, de xeito aproximado, a calor de neutralización entre disolucións 0,1 molar de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Disponse de 100 cc de disolución 0,1 molar do ácido e un frasco que contén hidróxido de sodio en lentellas. Indica o procedemento que se debe seguir (incluíndo a preparación da disolución 0,1 M de hidróxido de sodio) e describe o material empregado. Se na reacción se liberan 550 J, ¿que valor asignarías á calor molar de neutralización das dúas especies? (Selectividade COU. Set-91 e Set-01)

Resolución:

En primeiro lugar imos preparar 100 ml de disolución de NaOH 0,1 M, para o que necesitamos un matraz

aforado de 100 ml (0,1 L).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto NaOH}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol de NaOH}$$

Para preparar esta disolución necesitamos 0,01 moles de NaOH. Como dispoñemos de NaOH puro e sólido, só temos que converter os moles a gramos para saber a cantidade de composto que temos que pesar:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$0,01 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,4 \text{ g de NaOH}$$

Cunha **balanza** pesamos 0,4 g de hidróxido de sodio, empregando un **vidro de reloxo** para depositar o reactivo e unha **espátula** para collelo. Con axuda dun **frasco lavador**, arrastramos o hidróxido de sodio con auga ata un **vaso de precipitados**. Engadimos máis auga (sen exceder os 100 ml finais) e axitamos cunha **variña de vidro** ata que o hidróxido de sodio se disolva. A continuación, botamos o contido do vaso ao **matraz aforado** de 100 ml e completamos con auga (empregando o frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun **contagotas** cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución de NaOH 0,1 M.

Para determinar a calor de neutralización necesitamos un **calorímetro** (co seu termómetro e axitador) no que porem os 100 ml de ácido clorhídrico 0,1 M. Unha vez depositado o ácido no calorímetro medimos a súa temperatura. A continuación engadimoslle os 100 ml de hidróxido de sodio 0,1 M. Pechamos o calorímetro inmediatamente e axitamos observando a variación de temperatura no termómetro.

Facendo cálculos, calculamos a calor cedida na neutralización, tendo en conta que:

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

Coñecida a calor desprendida cando se reaccionan estas cantidades, podemos calcular a calor molar de neutralización do ácido clorhídrico co hidróxido de sodio:

$$0,1 \text{ L HCl} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol HCl}$$

$$0,1 \text{ L NaOH} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol NaOH}$$

$$\Delta H = -\frac{550 \text{ J}}{0,01 \text{ mol}} = -55000 \text{ J/mol} = -55 \text{ kJ/mol}$$

28. Describe o procedemento que seguirías para determinar, de xeito aproximado, a calor de disolución do hidróxido de sodio na auga, indicando o material que empregarías. Se ao disolver 1,2 g de NaOH(s) en 250 g de auga, o incremento de temperatura da disolución é 1,24 °C, calcula a calor molar de disolución do hidróxido de sodio. Dato: $C_{e(\text{disolución})} = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. (Selectividade COU. Xuñ-92 e Set-93)

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, para o que se emprega unha **probeta**. A auga depositase nun **calorímetro** e mídese a súa temperatura. A continuación pézase o NaOH que se vai disolver, empregando unha **balanza**, un **vidro de reloxo** (para depositar o NaOH) e unha **espátula** (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase para facilitar a disolución do composto e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado temos que a calor cedida polo NaOH ao disolverse absorbe a disolución, considerándose desprezable a calor que absorbe o calorímetro (xa que non temos datos del).

Masa da disolución = masa de auga + masa de soluto

$$\text{Masa da disolución} = 250 + 1,2 = 251,2 \text{ g}$$

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -q_{\text{disolución}}$$

$$q = -m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -251,2 \cdot 4,18 \cdot 1,24 = -1302 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Calor molar de disolución} = q_d = \frac{-1302 \text{ J}}{1,2 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -43 \text{ kJ/mol}$$

29. Explica como determinarías no laboratorio a calor de neutralización dun ácido forte cunha base forte. Describe o procedemento e o material empregado. (Selectividade COU. Xuñ-93 e Set-00)

Resolución:

Partimos de dúas disolucións acuosas de ácido e de base. Para determinar a calor de neutralización necesitamos un **calorímetro** (co seu termómetro e axitador) no que poremos un volume coñecido do ácido, que colleremos cunha **probeta**. Unha vez depositado o ácido no calorímetro medimos a súa temperatura. A continuación, medimos cunha probeta un volume determinado de base e engadímola ao contido do calorímetro. Pechamos o calorímetro inmediatamente e axitamos, observando a variación de temperatura no termómetro. Cando a temperatura se estabiliza anotamos o seu valor.

Facemos cálculos tendo en conta que a calor cedida na neutralización absórbena o calorímetro e a auga que tiñamos como disolvente.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q_{\text{neutralización}} = -(q_{\text{absorbida auga}} + q_{\text{absorbida calorímetro}})$$

30. Describe o procedemento que seguirías para calcular no laboratorio a calor de disolución do NaOH(s) na auga. Fai o cálculo da calor de disolución (a P e T do laboratorio) supoñendo unha masa de hidróxido de sodio de 1,8 g que se disolven en 400 cm³, nun calorímetro de equivalente en auga de 12 g. O incremento de temperatura da auga foi de 1,2 °C. Datos: C_{e(disolución)} = C_{e(auga)}; C_{e(auga)} = 4,18 J/g °C. Densidade da auga = 1 g/cm³. (Selectividade COU. Set-98)

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, por exemplo 400 cm³, para o que se emprega unha probeta. A auga depositase nun calorímetro e mídese a súa temperatura. A continuación pézase o NaOH que se vai disolver, no exemplo: 1,8 g, empregando unha balanza, un vidro de reloxo (para depositar o NaOH) e unha espátula (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase para facilitar a disolución do composto e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Para os datos do enunciado, temos que a calor cedida polo NaOH ao disolverse absórbena a disolución e o calorímetro.

$$\text{Masa da disolución} = \text{masa de auga} + \text{masa de soluto}$$

$$400 \text{ cm}^3 \text{ de auga} = 400 \text{ g de auga (xa que a densidade é } 1 \text{ g/cm}^3)$$

$$\text{Masa da disolución} = 400 + 1,8 = 401,8 \text{ g}$$

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{disolución}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q = -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + m_e \cdot c_e \cdot \Delta T)$$

$$q = -(m + m_e) \cdot c_e \cdot \Delta T$$

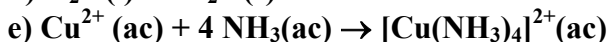
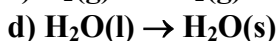
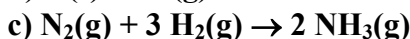
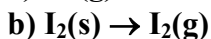
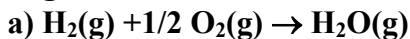
$$q = -(401,8 + 12) \cdot 4,18 \cdot 1,2 = -2076 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

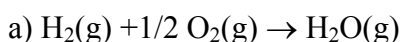
$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Calor molar de disolución} = q_d = \frac{-2076 \text{ J}}{1,8 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -46 \text{ kJ/mol}$$

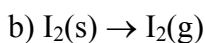
31. Indica, razoadamente, se os procesos seguintes terán unha variación de entropía positiva ou negativa:



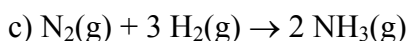
Resolución:



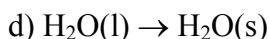
$\Delta S < 0$, xa que nos reactivos hai 1,5 moles de gas e nos produtos só un. Ao diminuír o número de moles de gas diminúe a desorde e diminúe a entropía.



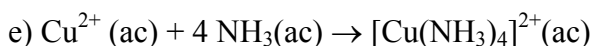
$\Delta S > 0$, xa que nos produtos hai un gas e nos reactivos non, ao aumentar o número de moles de gas aumenta a desorde e aumenta a entropía.



$\Delta S < 0$, xa que nos reactivos hai catro moles de gas e nos produtos dous, diminúe o número de moles de gas e diminúe a desorde, diminuíndo a entropía.



$\Delta S < 0$, xa que nos reactivos temos un líquido e nos produtos, un sólido. A desorde é maior nos líquidos que nos sólidos, entón diminúe a desorde e diminúe a entropía.



$\Delta S < 0$, xa que a variación de número de moles de reactivos a produtos é considerable, aínda que non exista ningún gas, e como o número de moles diminúe tamén o fai a desorde: a entropía diminúe.

32. Utilizando os datos das táboas, calcula a variación de entropía en condicións estándar para a reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Resolución:

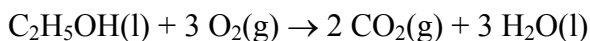


$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \cdot S^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CaO}(\text{s})) + S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 39,7 + 213,8 - 92,9 = 160,6 \text{ J/K}$$

33. Utilizando os datos das táboas, determina a variación de entropía asociada á combustión do etanol en condicións estándar.

Resolución:



$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

$$\Delta S_R^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}) - 3 \cdot S^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\Delta S_R^\circ = 2 \cdot 213,8 + 3 \cdot 70,0 - 160,7 - 3 \cdot 205,0 = -138,1 \text{ J/K}$$

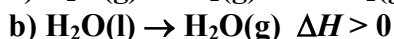
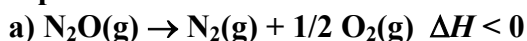
34. a) ¿Qué posuirá maior entropía, unha mesma masa de auga en forma de vapor ou en forma de xeo. Razona a resposta. b) Razona se é verdadeira ou falsa a afirmación: unha reacción exotérmica non pode ser espontánea. (Selectividade COU. Set-94)*

Resolución:

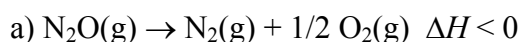
a) A masa de auga en forma de **vapor** posúe máis entropía que a mesma masa de auga en forma de xeo, xa que os gases son sistemas máis desordenados (teñen máis estados microscópicos compatibles cun estado macroscópico) e canto maior sexa a desorde maior é a entropía.

b) A afirmación é **falsa**. Hai moitas reaccións que son exotérmicas e espontáneas, todas aquelas nas que a variación da enerxía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) sexa negativa: $\Delta G < 0$.

35. Para os procesos seguintes, indica de forma razoada o signo de ΔS e qué procesos serán espontáneos e cales non o serán con toda seguridade:

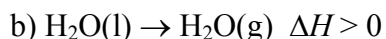


Resolución:



Como nos produtos hai 1,5 moles de gas e nos reactivos hai un, o número de moles de gas aumenta e con ela a desorde e a entropía. Polo tanto a variación de entropía é positiva: $\Delta S > 0$

Temos que $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$. Ao substituír en $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ sempre obteremos un valor negativo para a variación de enerxía libre de Gibbs, $\Delta G < 0$, e a reacción será **espontánea sempre**.



Como nos produtos hai un gas que non había nos reactivos, a desorde aumenta, entón a entropía aumenta e a súa variación é positiva: $\Delta S > 0$

Ao ser $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, a espontaneidade do proceso dependerá da temperatura.

Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, o proceso **será espontáneo para valores suficientemente altos da temperatura** que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto maior que o termo ΔH , de xeito que predomine o termo negativo, o que fai que a enerxía libre sexa negativa.

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0$ (reacción espontánea)



Como nos produtos hai máis moles de gas que nos reactivos, a desorde aumenta e con ela a entropía. Entón a variación de entropía é positiva: $\Delta S > 0$

Ao ser $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, a espontaneidade do proceso dependerá da temperatura.

Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, o proceso **será espontáneo para valores suficientemente altos da temperatura** que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto maior que o termo ΔH , de xeito que predomine o termo negativo, o que fai que a enerxía libre sexa negativa.

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0$ (reacción espontánea)

* A cuestión (a) pertence a un exercicio de dúas cuestións e a cuestión (b) a outro no que se razona a veracidade de catro afirmacións.

36. ¿Que condicións son necesarias para que unha reacción sexa espontánea? Mediante quentamento, ¿podemos facer que unha reacción non espontánea a 25 °C sexa espontánea a temperatura máis alta? Contesta razoadamente. (Selectividade COU. Xuñ-94)

Resolución:

Para avaliar a espontaneidade dun proceso debemos ter en conta dous factores:

- O factor entálpico: os sistemas tenden a un mínimo de enerxía, polo que $\Delta H < 0$ favorece a espontaneidade.
- O factor entrópico: os sistemas tenden a un aumento de desorde ou entropía, polo que $\Delta S > 0$ favorece a espontaneidade.

Para procesos realizados a presión e temperatura constante, os dous factores englobanse na variación da enerxía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, na que tamén se inclúe a temperatura.

Se o proceso se realiza a presión constante, podemos escribir esta ecuación como:

$$\Delta G = q_p - T \cdot \Delta S$$

Se ademais o proceso é espontáneo, e polo tanto irreversible:

$$\Delta S > \frac{q_p}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S > q_p \Rightarrow \Delta G < 0$$

Entón ocorrerán espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúe.

Se unha reacción non é espontánea a 25 °C é porque nesas condicións $\Delta G > 0$. Dado que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, se aumentamos a temperatura aumenta o valor absoluto do termo $T \cdot \Delta S$, feito que pode facer espontánea unha reacción sempre que este termo sexa positivo, posto que vai precedido dun signo menos e para que o proceso sexa espontáneo ten que ser negativa a ΔG . A temperatura absoluta sempre é positiva, entón un aumento de temperatura pode facer espontánea unha reacción **se nela aumenta a entropía: $\Delta S > 0$** .

**37. a) ¿Que condición se debe cumprir para que unha reacción endotérmica sexa espontánea?
b) Nunha reacción química entre gases, ¿que relación existe entre a calor de reacción a volume constante e a variación de entalpía na reacción? Razona as respostas. (Selectividade COU. Set-99)**

Resolución:

a) Ocorren espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúe: $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Se a reacción é endotérmica a entalpía aumenta: $\Delta H > 0$, entón só pode ser espontáneo se nela aumenta a entropía: $\Delta S > 0$ e a temperatura é suficientemente alta para que:

$$|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$$

b) Partimos da expresión do primeiro principio:

$$\Delta U = q - P \cdot \Delta V$$

Podemos relacionar a calor de reacción a volume constante (que coincide con ΔU) e a variación de entalpía da reacción (que coincide coa calor a presión constante):

$$q_v = \Delta H - P \cdot \Delta V$$

Nunha reacción entre gases, as variacións de volume poden ser considerables. Supoñendo que os gases se comportan como gases ideais:

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Entón:

$$q_v = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

38. Razona en qué situacións poderían ser espontáneos os procesos de variacións correspondentes aos seus termos entálpicos e entrópicos seguintes: a) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$. b) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$. c) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$. d) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$. (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:

Ocorren espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúe: $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

a) Cando $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, o proceso será espontáneo para **valores suficientemente altos da temperatura** que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto maior có do termo ΔH para que a enerxía libre sexa negativa.

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).

b) Cando $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, o proceso será espontáneo para **valores suficientemente baixos da temperatura** que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto menor có do termo ΔH para que a enerxía libre sexa negativa.

Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).

c) Cando $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, o proceso **será espontáneo sempre**, por ser $\Delta G < 0$ sempre.

d) Se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, o proceso **non será espontáneo nunca**, por ser $\Delta G > 0$ sempre.

39. A reacción : $2 \text{HCl (ac)} + \text{Sn (s)} \rightarrow \text{SnCl}_2 \text{ (ac)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ é exotérmica. Xustifica o signo de ΔH , ΔS e ΔG para este proceso.

Resolución:

Por ser unha reacción exotérmica desprende calor ($q_p < 0$) e por ser $\Delta H = q_p$: $\Delta H < 0$.

Se observamos a ecuación, vemos que nos produtos hai un gas que non había nos reactivos, entón a desorde aumenta e con ela a entropía: $\Delta S > 0$.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Como $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, entón $\Delta G < 0$.

40. Dada a reacción exotérmica: $\text{C(s)} + 2 \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CCl}_4\text{(l)}$. Indica razoadamente o signo de ΔH , ΔS e ΔG para este proceso.

Resolución:

Por ser unha reacción exotérmica, desprende calor ($q_p < 0$) e por ser $\Delta H = q_p$: $\Delta H < 0$.

Se observamos a ecuación, vemos que nos reactivos hai un gas e nos produtos non, entón a desorde diminúe e con ela a entropía: $\Delta S < 0$.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Como $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, o signo de ΔG **depende** dos valores absolutos dos termos $T \cdot \Delta S$ e ΔH :

Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, entón $\Delta G < 0$

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, entón $\Delta G > 0$

Se $|\Delta H| = |T \cdot \Delta S|$, entón $\Delta G = 0$

41. Para a reacción de formación da auga, en estado gasoso, sábese que $\Delta H = -241,8 \text{ kJ/mol}$ e que $\Delta S = -44,4 \text{ J/K}$, ambos valores calculados en condicións estándar. Calcula: a) A variación de enerxía libre de Gibbs para esta reacción nestas condicións. b) Temperatura á que se anula ΔG , supoñendo que ΔH e ΔS non varían coa temperatura.

Resolución:

a) Coñecidos os valores de ΔH° , ΔS° e T , podemos calcular a variación de enerxía libre de Gibbs nestas condicións:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -241,8 - 298 \cdot (-0,0444) = -228,6 \text{ kJ}$$

$\Delta G < 0$, entón a reacción é espontánea en condicións estándar.

b) Supoñendo que ΔH e ΔS non varían coa temperatura, e sabendo que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, entón:

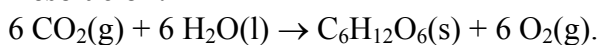
$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$0 = -241,8 - T \cdot (-44,4 \cdot 10^{-3})$$

$$T = 5446 \text{ K}$$

42. Calcula a variación de enerxía libre de Gibbs en condicións estándar, para a fotosíntese dun mol de glucosa, empregando as táboas, e sabendo que a enerxía libre de formación en condicións estándar para a glucosa é -912 kJ/mol e que a ecuación do proceso é: $6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{ O}_2(\text{g})$.

Resolución:



$$\Delta G^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) + 6 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 6 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 6 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta G^\circ = -912 + 0 - 6 \cdot (-394,4) - 6 \cdot (-237,2) = 2878 \text{ kJ}$$

43. Nunha reacción química de disociación, ¿como varía a espontaneidade coa temperatura?

Resolución:

A espontaneidade dun proceso depende do signo ΔG , xa que ocorren espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúe: $\Delta G < 0$.

Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, comezaremos por estimar os signos de ΔH e ΔS .

Unha reacción de disociación é aquela na que unha substancia se divide noutras máis sinxelas. En xeral para disociar unha substancia hai que comunicarlle enerxía, entón o proceso de disociación é endotérmico: $\Delta H > 0$.

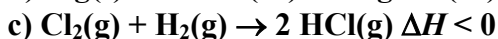
Por outra banda, na reacción de disociación unha soa substancia orixina varias, entón aumenta a desorde, aumenta a entropía e $\Delta S > 0$.

Se observamos os signos dos termos entrópico e entálpico e a relación: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ vemos que para que a reacción de disociación sexa espontánea ($\Delta G < 0$):

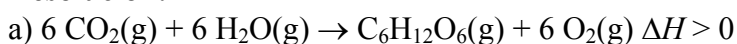
$$|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$$

Segundo isto, nas reaccións de disociación, unha temperatura alta **favorece a espontaneidade**.

44. Para as seguintes reaccións, e sen consultar as táboas, predí se serán espontáneas:



Resolución:



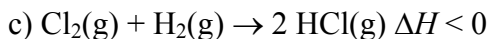
Como nos produtos hai 7 moles de gas e nos reactivos hai 12, o número de moles de gas diminúe e con el a desorde e a entropía. A variación de entropía é negativa: $\Delta S < 0$

Temos que $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$. Ao substituír en $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, vemos que $\Delta G > 0$ e a reacción **non será espontánea**.



Como nos produtos hai un gas que non había nos reactivos, a desorde aumenta, entón a entropía aumenta e a súa variación é positiva: $\Delta S > 0$

Ao ser $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, e $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, o proceso **será espontáneo**, xa que $\Delta G < 0$.



Nesta reacción coñecemos o signo da entalpía, pero non podemos estimar o da variación da entropía porque non hai variación do número de moles de gas. $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, entón:

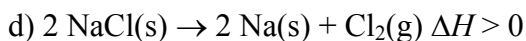
Se $\Delta S > 0$ a reacción será espontánea: $\Delta G < 0$.

Se $\Delta S < 0$, como $\Delta H < 0$, o signo de ΔG **depende** dos valores absolutos dos termos $T \cdot \Delta S$ e ΔH :

Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, entón $\Delta G < 0$ e a reacción será espontánea.

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, entón $\Delta G > 0$ e a reacción non será espontánea.

Se $|\Delta H| = |T \cdot \Delta S|$, entón $\Delta G = 0$ e a reacción estará en equilibrio.



Como nos produtos hai un gas que non había nos reactivos, a desorde aumenta, entón a entropía aumenta e a súa variación é positiva: $\Delta S > 0$

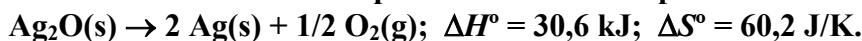
Ao substituír en $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, vemos que o signo de ΔG **depende** dos valores absolutos dos termos $T \cdot \Delta S$ e ΔH :

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).

Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, a reacción non será espontánea ($\Delta G > 0$).

Se $|\Delta H| = |T \cdot \Delta S|$, a reacción estará en equilibrio ($\Delta G = 0$).

45. Para a reacción de descomposición do óxido de prata en condicións estándar:



a) Esclarece se esta reacción será espontánea nestas condicións.

b) Calcula o valor da temperatura á que se anula ΔG , supoñendo que ΔH e ΔS non varían coa temperatura.

Resolución:

a) Coñecidos os valores de ΔH° , ΔS° e T , podemos calcular a variación de enerxía libre de Gibbs nestas condicións:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 30,6 - 298 \cdot (-0,0602) = 12,7 \text{ kJ}$$

A reacción non é espontánea en condicións estándar: $\Delta G > 0$.

b) Supoñendo que ΔH e ΔS non varían coa temperatura, e sabendo que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$:

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

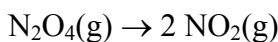
$$0 = 30,6 - T \cdot (-60,2 \cdot 10^{-3})$$

$$T = 508 \text{ K}$$

46. Calcula ΔG° para a reacción de disociación do tetraóxido de dinitróxeno en dióxido de nitróxeno, utilizando os datos das entalpías estándar de formación (táboa 3-1) e as entropías absolutas (táboa 3-3). Fai o mesmo cálculo a partir das enerxías libres de formación en condicións estándar (táboa 3-4) e compara os dous resultados.

Resolución:

En primeiro lugar escribimos a reacción de disociación:



Utilizando os datos das entalpías estándar de formación (táboa 3-1) e das entropías absolutas (táboa 4-1):

$$\Delta H^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}))$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot 33,8 - 9,2 = 58,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}))$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 240,0 - 304,2 = 175,8 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 58,4 - 298 \cdot (175,8 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{6 \text{ kJ}}$$

A partir das enerxías libres de formación en condicións estándar (táboa 4-2):

$$\Delta G^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

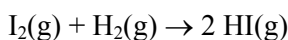
$$\Delta G^\circ = 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - \Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}))$$

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot 51,8 - 97,8 = \mathbf{5,8 \text{ kJ}}$$

Podemos observar que o valor obtido para a variación da enerxía libre de Gibbs é practicamente o mesmo.

47. Empregando as táboas, calcula ΔG° para a reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$; indicando se o proceso será espontáneo en condicións estándar.

Resolución:



A partir das enerxías libres de formación en condicións estándar (táboa 4-2):

$$\Delta G^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{HI}(\text{g})) - \Delta G_f^\circ(\text{I}_2(\text{g})) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot 1,3 - 19,4 - 0 = \mathbf{-16,8 \text{ kJ}}$$

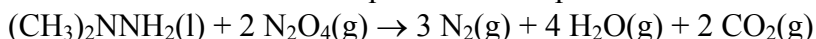
Como $\Delta G^\circ < 0$, o proceso **será espontáneo** en condicións estándar.

48. O combustible empregado nos motores dos foguetes Apolo 11 e 12 foi unha mestura de dimetilhidrazina, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2(\text{l})$, e tetróxido de dinitróxeno. Estas dúas substancias quémanse segundo a reacción: $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2(\text{l}) + 2 \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 3 \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$. A partir dos datos das táboas e sabendo que $\Delta H_f^\circ((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2(\text{l})) = 11,8 \text{ kcal/mol}$; $S^\circ((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2(\text{l})) = 51,7 \text{ cal/mol K}$, calcula:

- ¿Cantos quilogramos de tetraóxido de dinitróxeno se necesitan para reaccionar con 1 kg de dimetilhidrazina?
- Calcula ΔH° para a reacción e a calor por cada kg de mestura combustible (na proporción estequiométrica).
- Calcula ΔS° para a dita reacción.
- ¿Cal é o valor de ΔG° para esta reacción?

Resolución:

a) Para calcular os gramos de N_2O_4 que se necesitan para reaccionar con 1 kg de dimetilhidrazina, establecemos relacións estequiométricas a partir da ecuación do proceso:



$$M_r((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2) = (12 + 3 \cdot 1) \cdot 2 + 14 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 60$$

$$M_r(\text{N}_2\text{O}_4) = 14 \cdot 2 + 16 \cdot 4 = 92$$

$$1000 \text{ g } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}{60 \text{ g } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} \cdot \frac{92 \text{ g N}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = \mathbf{3 \text{ kg de N}_2\text{O}_4}$$

b) Comezamos por cambiar as unidades da entalpía de formación da dimetilhidrazina:

$$\Delta H_f^\circ ((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_{2(l)}) = 11,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 49,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ = 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta H_f^\circ((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_{2(l)}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_{4(g)})$$

$$\Delta H^\circ = 4 \cdot (-241,8) + 2 \cdot (-393,5) - 49,3 - 2 \cdot 9,2$$

$$\Delta H^\circ = \mathbf{-1821,9 \text{ kJ/mol}}$$

A mestura combustible na proporción estequiométrica é dun mol de dimetilhidrazina por cada dous de tetraóxido de dinitróxeno:

$$1 \text{ mol } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_{2(l)} \cdot \frac{60 \text{ g } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2}{1 \text{ mol } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2} + 2 \text{ mol N}_2\text{O}_{4(g)} \cdot \frac{92 \text{ g N}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4} = 244 \text{ g de mestura}$$

Por cada 244 g de mestura libéranse 1821,9 kJ, entón:

$$\frac{-1821,9 \text{ kJ}}{244 \text{ g mestura}} \cdot \frac{1000 \text{ g mestura}}{1 \text{ kg de mestura}} = \mathbf{-7467 \text{ kJ/kg}}$$

c) Comezamos por cambiar as unidades da entropía da dimetilhidrazina:

$$S^\circ ((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_{2(l)}) = 51,7 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 216,1 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 3 \cdot S^\circ(\text{N}_{2(g)}) + 4 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2 \cdot S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_{2(l)}) - 2 \cdot S^\circ(\text{N}_2\text{O}_{4(g)})$$

$$\Delta S^\circ = 3 \cdot 191,5 + 4 \cdot 188,7 + 2 \cdot 213,8 - 216,1 - 2 \cdot 304,2 = \mathbf{932,4 \text{ J/K}}$$

$$\text{d) } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -1821,9 - 298 \cdot 932,4 \cdot 10^{-3} = \mathbf{-2099,8 \text{ kJ}}$$

49. Sabendo que a unha temperatura T , a seguinte reacción: $A + B \rightarrow C + D$ é espontánea e endotérmica, razoa se son ou non son correctas as seguintes afirmacións: a) É unha reacción rápida; b) os produtos están menos desordenados que os reactivos; c) a entalpía dos produtos é maior que a dos reactivos; d) é espontánea a calquera temperatura. (Selectividade COU. Xuñ-00)

Resolución:

a) **Incorrecta.** O feito de que unha reacción sexa espontánea non implica que sexa rápida, xa que a termodinámica non se ocupa do estudio cinético dos procesos (velocidade de reacción).

b) Sabemos que a reacción é endotérmica ($\Delta H > 0$) e espontánea ($\Delta G < 0$). Dado que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, necesariamente ten que ter unha variación de entropía positiva: $\Delta S > 0$ para que a variación da enerxía libre sexa negativa. Segundo isto, os produtos están máis desordenados que os reactivos e afirmación do enunciado é **incorrecta**.

c) **Correcta**, xa que sabemos que a reacción é endotérmica, entón $\Delta H > 0$, a entalpía aumenta, polo que a entalpía dos produtos é maior que a dos reactivos.

d) Segundo o visto no apartado b: $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$. Dado que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, a reacción é espontánea cando $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, xa que faría que $\Delta G < 0$. Segundo isto a reacción non é espontánea a calquera

temperatura, só a valores suficientemente altos de T que fagan que se cumpra a citada desigualdade. Así, a afirmación dada é **incorrecta**.

50. Explica cómo variará coa temperatura a espontaneidade dunha reacción na que $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, sendo ambas magnitudes constantes coa temperatura. (Selectividade COU. Set-00)

Resolución:

Ocorren espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúe: $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

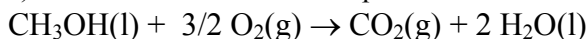
Como a reacción vai acompañada dun aumento de entalpía ($\Delta H > 0$) e dunha diminución de entropía e ($\Delta S < 0$) nunca será espontánea porque sempre: $\Delta G > 0$.

PROBLEMAS E CUESTIÓNS DE SELECTIVIDADE

- As entalpías de formación a 25 °C do metanol (líquido), dióxido de carbono (gas) e auga (líquida) son, respectivamente, $-239,1$; $-393,5$ e $-285,8$ kJ/mol. a) Escribe a ecuación de combustión do metanol. b) Calcula ΔH° do proceso de combustión. c) Calcula ΔU° do mesmo proceso a 25 °C. Datos: $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Xuñ-96)

Resolución:

a) Na combustión do metanol prodúcese dióxido de carbono e auga segundo a ecuación:



b) Podemos expresar a entalpía de combustión do metanol en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$$

Substituíndo:

$$\Delta H^\circ = -393,5 + 2 \cdot (-285,8) - (-239,1) = -726,0 \text{ kJ/mol}$$

c) $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n \cdot R \cdot T$

Observando a variación de moles de gas na ecuación do proceso:

$$\Delta n = 1 - 3/2 = -1/2 \text{ mol}$$

Substituíndo:

$$\Delta U^\circ = -726 - (-1/2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -724,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ = -724,8 \text{ kJ/mol}$$

- Describe o procedemento que seguirías para determinar, de xeito aproximado, a calor de disolución do hidróxido de sodio na auga, indicando o material que empregarías. Se ao disolver 1,2 g de NaOH sólido en 250 cm³ de auga o incremento de temperatura da disolución é 1,24 °C, calcula a calor molar de disolución do NaOH. Dato: $C_{e(\text{auga})} = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. (Set-96)

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, para o que se emprega unha **probeta**. A auga deposítase nun **calorímetro** e mídese a súa temperatura. A continuación pézase o NaOH que se vai disolver, empregando unha **balanza**, un **vidro de reloxo** (para depositar o NaOH) e unha **espátula** (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase para facilitar a disolución do composto e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado temos que a calor cedida polo NaOH ao disolverse absórbea a disolución, considerándose desprezable a calor que absorbe o calorímetro (xa que non temos datos del).

Masa da disolución = masa de auga + masa de soluto

$$\text{Masa da disolución} = 250 + 1,2 = 251,2 \text{ g}$$

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -q_{\text{disolución}}$$

$$q = -m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Podemos facer a aproximación: $c_e(\text{disolución}) = c_e(\text{auga}) = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$

$$q = -251,2 \cdot 4,18 \cdot 1,24 = -1302 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Calor molar de disolución} = q_d = \frac{-1302 \text{ J}}{1,2 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -43 \text{ kJ/mol}$$

- **Explica detalladamente cómo calcularías no laboratorio a calor de disolución do NaOH(s) na auga. Calcúlaa (a P e T do laboratorio), supoñendo unha masa de NaOH de 5 g que se disolven en 900 ml nun calorímetro que ten un equivalente na auga de 13 gramos. O aumento de temperatura foi de 1 °C. A calor específica da auga é de 4,18 J/g °C e a densidade da auga é de 1 g cm⁻³. (Set-97)**

Resolución:

En primeiro lugar hai que coller os 900 ml de auga que servirán como disolvente, para o que se emprega unha probeta. A auga depositase nun calorímetro e mídese a súa temperatura. A continuación pénsanse os 5 g de NaOH que se van disolver, empregando unha balanza, un vidro de reloxo (para depositar o NaOH) e unha espátula (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase para facilitar a disolución do composto e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado temos que a calor cedida polo NaOH ao disolverse absórben a auga e o calorímetro.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

O equivalente en auga do calorímetro é 13 g, é dicir, o calorímetro absorbe a mesma cantidade de calor que 13 g de auga.

$$q = -(m_{\text{auga}} + m_{\text{equivalente}}) \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Substituíndo os datos:

$$q = -(900 + 13) \cdot 4,18 \cdot 1 = -3816 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Calor molar de disolución} = q_d = \frac{-3816 \text{ J}}{5 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$$

- **Explica detalladamente cómo se pode determinar no laboratorio a calor de disolución do NaOH(s) en auga. Efectúa o cálculo (a P e T do laboratorio), supoñendo unha masa de hidróxido de sodio de 2 gramos que se disolven en 450 ml, nun calorímetro que ten como equivalente en auga 15 g. O incremento da temperatura da auga é de 1,5 °C. Datos: A calor específica da auga é de 4,18 J/g °C e a densidade da auga é de 1 g/cm³. (Xuñ-98)**

Resolución:

En primeiro lugar hai que coller os 450 ml de auga que servirán como disolvente, para o que se emprega unha probeta. A auga depositase nun calorímetro e mídese a súa temperatura. A continuación pénsanse os 2 g de NaOH que se van disolver, empregando unha balanza, un vidro de reloxo (para depositar o NaOH) e unha espátula (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase, para facilitar a disolución do composto, e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado temos que a calor cedida polo NaOH ao disolverse absórben a auga e o calorímetro.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

O equivalente en auga do calorímetro é 15 g, é dicir, calorímetro absorbe a mesma cantidade de calor que 15 g de auga.

$$q = -(m_{\text{auga}} + m_{\text{equivalente}}) \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Substituíndo os datos:

$$q = -(450 + 15) \cdot 4,18 \cdot 1,5 = -2916 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

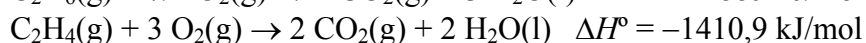
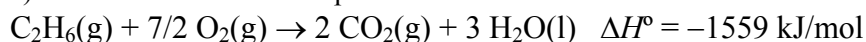
$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Calor molar de disolución} = q_d = \frac{-2916 \text{ J}}{2 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -58,3 \text{ kJ/mol}$$

- **Coñecendo os datos seguintes: Entalpía de combustión do etano(g): $\Delta H^\circ = -1559 \text{ kJ/mol}$ de hidrocarburo; entalpía de combustión do eteno(g): $\Delta H^\circ = -1410,9 \text{ kJ/mol}$ de hidrocarburo; entalpía de formación da auga(l): $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$ e entalpía de formación do dióxido de carbono(g): $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$. a) Calcula a entalpía de formación do etano(g) e do eteno(g). b) Calcula a variación de entalpía, en condicións estándar, no proceso: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$. c) Se a variación de entropía neste proceso é $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/K}$, ¿o proceso será espontáneo en condicións estándar? Razona a resposta. (Set-98)**

Resolución:

a) Escribimos as ecuacións para a combustión do etano e do eteno:



Podemos expresar as entalpías de combustión do etano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos, e calcular a entalpía de formación do etano:

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$-1559 = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -85,4 \text{ kJ/mol}$$

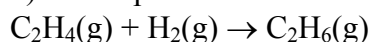
Facendo o mesmo para o eteno:

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$-1410,9 = 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 50,3 \text{ kJ/mol}$$

b) Para o proceso:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta H^\circ = -85,4 - 50,3 = -135,7 \text{ kJ/mol}$$

c) Para determinar se o proceso é espontáneo calculamos a variación de enerxía libre de Gibbs:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -135,7 - 298 \cdot (-110,6 \cdot 10^{-3}) = -102,7 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, o proceso **será espontáneo** en condicións estándar.

- **Supoñendo que dispoñemos de 100 cm^3 de HCl 0,1 M e de hidróxido de sodio (sólido en lentellas), ¿como prepararías a disolución de hidróxido de sodio 0,1 M? Describe o procedemento que empregaría para medir no laboratorio a calor de neutralización entre as dúas disolucións: 0,1 M de ácido clorhídrico e 0,1 M de hidróxido de sodio. Se na reacción libéranse 550 J ¿Que valor terá a calor molar de neutralización entre as dúas especies? (Set-98 e Set-01)**

Resolución:

En primeiro lugar imos preparar 100 ml de disolución de NaOH 0,1 M, para o que necesitamos un matraz aforado de 100 ml (0,1 L).

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto NaOH}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol de NaOH}$$

Para preparar esta disolución necesitamos 0,01 moles de NaOH. Como dispoñemos de NaOH puro e sólido, só temos que converter os moles a gramos para saber a cantidade de composto que temos que pesar:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$0,01 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,4 \text{ g de NaOH}$$

Cunha balanza pesamos 0,4 g de hidróxido de sodio, empregando un vidro de reloxo para depositar o reactivo e unha espátula para collelo. Con axuda dun frasco lavador, arrastramos o hidróxido de sodio con auga cara a un vaso de precipitados. Engadimos máis auga (sen exceder os 100 ml finais) e axitamos cunha varilla de vidro ata que o hidróxido de sodio se disolva. A continuación botamos o contido do vaso ao matraz aforado de 100 ml e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos e xa temos a disolución de NaOH 0,1 M.

Para determinar a calor de neutralización necesitamos un **calorímetro** (co seu termómetro e axitador) no que poremos os 100 ml de ácido clorhídrico 0,1 M. Unha vez depositado o ácido no calorímetro medimos a súa temperatura. A continuación engadímolle os 100 ml de hidróxido de sodio 0,1 M (a temperatura ambiente). Pechamos o calorímetro inmediatamente e axitamos observando a variación de temperatura no termómetro.

Facendo cálculos calculamos a calor cedida na neutralización, tendo en conta que:

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

Coñecida a calor desprendida cando se reaccionan estas cantidades, podemos calcular a calor molar de neutralización do ácido clorhídrico co hidróxido de sodio:

$$0,1 \text{ L HCl} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol HCl}$$

$$0,1 \text{ L NaOH} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol NaOH}$$

$$\Delta H = -\frac{550 \text{ J}}{0,01 \text{ mol}} = -55000 \text{ J/mol} = -55 \text{ kJ/mol}$$

- **Describe o procedemento para calcular no laboratorio a calor de disolución do NaOH(s) na auga. Fai o cálculo da calor de disolución (a P e T do laboratorio) supoñendo unha masa de hidróxido de sodio de 1,8 g que se disolven en 400 ml, nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 12 g. O incremento da temperatura foi de 1,2 °C. Dato: C_e (disolución) = C_e (auga) = 4,18 J/g °C. Densidade da auga = 1 g/ml. (Xuñ-99)**

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, por exemplo 400 cm³, para o que se emprega unha probeta. A auga depositase nun calorímetro e mídese a súa temperatura. A continuación pénsase o NaOH que se vai disolver, no exemplo: 1,8 g, empregando unha balanza, un vidro de reloxo (para depositar o NaOH) e unha espátula (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase para facilitar a disolución do composto e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado temos que a calor cedida polo NaOH ao disolverse absórbena a disolución e o calorímetro.

Masa da disolución = masa de auga + masa de soluto

$$400 \text{ cm}^3 \text{ de auga} = 400 \text{ g de auga (xa que a densidade é } 1 \text{ g/cm}^3)$$

$$\text{Masa da disolución} = 400 + 1,8 = 401,8 \text{ g}$$

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{disolución}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q = -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + m_e \cdot c_e \cdot \Delta T)$$

$$q = -(m + m_e) \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -(401,8 + 12) \cdot 4,18 \cdot 1,2 = -2076 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Calor molar de disolución} = q_d = \frac{-2076 \text{ J}}{1,8 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -46 \text{ kJ/mol}$$

- **¿Como determinarías no laboratorio a calor de neutralización dun ácido forte cunha base forte? Explicao cun exemplo. (Set-99)**

Resolución:

Por exemplo a calor de neutralización dunha ácido clorhídrico co hidróxido de sodio, ambos en disolución acuosa. Para determinar a calor de neutralización necesitamos un **calorímetro** (co seu termómetro e axitador) no que poremos un volume coñecido do ácido, que collemos cunha **probeta**. Unha vez depositado o ácido no calorímetro medimos a súa temperatura. A continuación, cunha probeta medimos un volume determinado de base e engadímola ao contido do calorímetro. Pechamos o calorímetro inmediatamente e axitamos, observando a variación de temperatura no termómetro. Cando a temperatura se estabiliza anotamos o seu valor.

Facemos cálculos tendo en conta que a calor cedida na neutralización absórbeno o calorímetro e a auga que tiñamos como disolvente.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q_{\text{neutralización}} = -(q_{\text{absorbida auga}} + q_{\text{absorbida calorímetro}})$$

- **Razoa baixo qué condicións poderían ser espontáneos os procesos de variacións correspondentes aos seus termos entálpicos e entrópicos seguintes: a) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$ b) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$ c) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$ d) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$. (Set-00)**

Resolución:

Ocorren espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúe: $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

a) Cando $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, o proceso será espontáneo para **valores suficientemente altos da temperatura** que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto maior có do termo ΔH para que a enerxía libre sexa negativa.

Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).

b) Cando $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, o proceso será espontáneo para **valores suficientemente baixos da temperatura** que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto menor có do termo ΔH para que a enerxía libre sexa negativa.

Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).

c) Cando $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, o proceso **será espontáneo sempre**, por ser $\Delta G < 0$ sempre.

d) Se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, o proceso **non será espontáneo nunca**, por ser $\Delta G > 0$ sempre.

- **Describe o procedemento para calcular no laboratorio a calor de disolución do NaOH(s) en auga. Enumera o material e xeito de realizar os cálculos. (Set-00 e Xuñ-01)**

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, para o que se emprega unha probeta. A auga deposítase nun calorímetro e mídese a súa temperatura. A continuación pézase o NaOH que se vai disolver, empregando unha balanza, un vidro de reloxo (para depositar o NaOH) e unha espátula (para collelo). Bótase o NaOH na auga e péchase o calorímetro. Axítase para facilitar a disolución do composto e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir anótase. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Para facer os cálculos hai que ter en conta que a calor cedida na na disolución do NaOH absórbena a auga e o calorímetro, feito que explica a variación de temperatura, ΔT , observada. Segundo esto:

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q_{\text{auga}} = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Onde m = masa de auga e c_e = calor específica da auga

$$q_{\text{calorímetro}} = C \cdot \Delta T$$

Onde C = capacidade calorífica do calorímetro, constante propia de cada calorímetro.

$$q = -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + C \cdot \Delta T)$$

En ocasións, en lugar de coñecer a capacidade calorífica do calorímetro coñecemos o seu equivalente en auga, m_e , é dicir, a masa de auga que absorbería ou desprendería a mesma cantidade de calor que o calorímetro con todos os seus accesorios. Neste caso:

$$q_{\text{calorímetro}} = m_e \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + m_e \cdot c_e \cdot \Delta T)$$

$$q = -(m + m_e) \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Esta calor é a de disolución da cantidade de NaOH empregada. A partir deste valor obtense a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio: calor molar de disolución do NaOH.

- **A gasolina pode ser considerada como unha mestura de octanos (C_8H_{18}). Sabendo que as calores de formación de $H_2O(g) = -242 \text{ kJ/mol}$; $CO_2(g) = -394 \text{ kJ/mol}$ e $C_8H_{18}(l) = -250 \text{ kJ/mol}$, a) escribe a ecuación (axustada) de combustión da gasolina (os produtos son $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$) e calcula a calor de reacción ΔH (en kJ). b) Calcula a enerxía (en kJ) liberada na combustión de 5 litros de gasolina (densidade = 800 kg/m^3). c) ¿Que volume de gas carbónico medido a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e presión atmosférica se ha de xerar en tal combustión? (Xuñ-01)**

Resolución:

a) Escribimos a ecuación para a combustión do octano:



Podemos expresar a entalpía de combustión do octano en función das entalpías de formación de produtos e reactivos:

$$\Delta H^\circ = 8 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_8H_{18})$$

$$\Delta H^\circ = 8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-242) - (-250) = -5080 \text{ kJ/mol}$$

b) Coñecido o calor desprendido na combustión de 1 mol e a densidade da gasolina (800 g/l), podemos calcular a cantidade de calor liberada na combustión de 5 litros de gasolina:

$$M_r(C_8H_{18}) = 8 \cdot 12 + 18 \cdot 1 = 114$$

$$5 \text{ L de } C_8H_{18} \cdot \frac{800 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114 \text{ g de } C_8H_{18}} \cdot \frac{-5080 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } C_8H_{18}} = -178 \text{ 246 kJ}$$

c) Establecemos relacións estequiométricas sinxelas para calcular o volume de CO_2 obtido na combustión dos 5 litros de gasolina:

$$5 \text{ L de } C_8H_{18} \cdot \frac{800 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114 \text{ g de } C_8H_{18}} \cdot \frac{8 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } C_8H_{18}} = 281 \text{ mol de } CO_2$$

Supoñendo que o CO₂ se comporta como gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 281 \cdot 0,082 \cdot 303$$

$$V = 6982 \text{ litros de CO}_2$$

- a) Para unha reacción química entre gases, ¿que relación existe entre a calor de reacción a volume constante e a variación de entalpía na reacción? ¿Poden ser iguais? Razóao. b) ¿Podería dicirse que unha reacción da que a variación de entalpía é negativa é espontánea? Xustifícao. (Xuñ-02)

Resolución:

a) Partimos da expresión do primeiro principio:

$$\Delta U = q - P \cdot \Delta V$$

Podemos relacionar a calor de reacción a volume constante (que coincide con ΔU) e a variación de entalpía da reacción (que coincide coa calor a presión constante):

$$q_v = \Delta H - P \cdot \Delta V$$

Nunha reacción entre gases, as variacións de volume poden ser considerables. Supoñendo que os gases se comportan como gases ideais:

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Entón:

$$q_v = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Se observamos esta relación vemos que a calor de reacción a volume constante e a variación de entalpía da reacción **poden ser iguais** en reaccións nas que non exista variación do número de moles de gas: $\Delta n = 0$.

b) **Non.** $\Delta H < 0$ favorece a espontaneidade, pero a espontaneidade dun proceso non depende só do factor entálpico, ademais hai que ter en conta o factor entrópico: os sistemas tenden a un aumento de desorde ou entropía. Para procesos realizados a presión e temperatura constante, os dous factores englobanse na variación da enerxía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, na que tamén se inclúe a temperatura.

Se o proceso se realiza a presión constante, podemos escribir esta ecuación como:

$$\Delta G = q_p - T \cdot \Delta S$$

Se ademais o proceso é espontáneo, e polo tanto irreversible:

$$\Delta S > \frac{q_p}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S > q_p \Rightarrow \Delta G < 0$$

Entón ocorrerán espontaneamente aqueles procesos nos que a enerxía libre de Gibbs diminúa, independentemente de que a variación de entalpía sexa positiva ou negativa.

- **Quérese determinar a ΔH do proceso de disolución dun composto iónico AB. Indica o procedemento que se vai seguir e o material que se vai utilizar. Se ao disolver 0,2 moles da dita substancia en 500 ml de auga se produce un incremento de temperatura de 2 °C, ¿cal será o valor de ΔH , en J/mol, para o dito proceso de disolución? Datos: $C_e(\text{disolución}) = C_e(\text{auga}) = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. Densidade da auga = 1 g cm^{-3} . Masa da disolución = masa da auga. (Xuñ-02)**

Resolución:

En primeiro lugar hai que medir a cantidade de auga que servirá como disolvente, para o que se emprega unha **probeta**. A auga depositase nun **calorímetro** e mídese a súa temperatura. A continuación pézase o composto que se vai disolver, empregando unha **balanza**, un **vidro de reloxo** (para depositalo) e unha **espátula** (para collelo). Bótase o composto na auga e péchase o calorímetro. Axítase, para facilitar a súa disolución, e obsérvase a variación da temperatura no termómetro. Cando a temperatura deixa de subir, anótase o seu valor. Por último, fanse os cálculos da calor de disolución.

Nos datos do enunciado vemos que a calor cedida polo composto ao disolverse absorbea a disolución, para a que consideramos que a súa masa é igual á de auga. Non temos datos sobre a capacidade calorífica do

calorímetro nin do seu equivalente en auga, entón suporemos que a calor que absorbe o calorímetro é desprezable.

Se a densidade da auga é 1 g cm^{-3} , 500 ml de auga son 500 g de auga.

Coñecemos a calor específica da auga = $4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$, polo que imos obter a calor en xulios e debemos de expresar a masa en gramos e a temperatura en $^\circ\text{C}$.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q = -q_{\text{auga}}$$

$$q = -m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -500 \cdot 4,18 \cdot 2 = -4180 \text{ J}$$

Coñecida a calor desprendida cando se disolven 0,2 moles do composto, podemos calcular a entalpía molar de disolución do dito composto:

$$\Delta H = \frac{-4180 \text{ J}}{0,2 \text{ mol}} = -20900 \text{ J/mol} = \mathbf{-20,9 \text{ kJ/mol}}$$

TEMA 4: CINÉTICA QUÍMICA

1. Nunha determinada reacción, un reactivo A transfórmase en produtos. Se A pasa dunha concentración inicial de 10 mol/l a unha concentración de 2 mol/l, ao cabo de 50 segundos, ¿cal será a velocidade media de desaparición de A?

Resolución:

A reacción representámola: $A \rightarrow \text{Productos}$

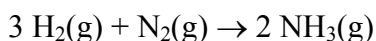
A velocidade media de desaparición de A será:

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A] - [A]_0}{t - t_0} = -\frac{2 - 10}{50 - 0} = \mathbf{0,16 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

2. Nun recipiente de 1 litro, 3 moles de hidróxeno reaccionan con 1 mol de nitróxeno para formar amoníaco. Obsérvase que cando transcorreu 1 minuto se consumiron 0,06 moles de nitróxeno. Calcula a velocidade media de desaparición do nitróxeno e a de formación do amoníaco.

Resolución:

Formulamos a reacción:



Inicialmente temos 1 mol de nitróxeno nun recipiente de 1 litro. Cando transcorreron 60 segundos consumíronse 0,06 moles de nitróxeno, polo tanto quedan:

$$1 - 0,06 = 0,94 \text{ moles de } \text{N}_2$$

Os 0,96 moles de nitróxeno atópanse no mesmo recipiente, polo tanto nun volume de 1 litro.

A velocidade media de desaparición de nitróxeno será:

$$v_m = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{N}_2] - [\text{N}_2]_0}{t - t_0} = -\frac{0,94 - 1}{60 - 0} = \mathbf{10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Calculamos o número de moles de amoníaco que se formaron:

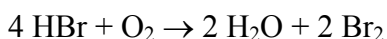
$$0,06 \text{ mol } \text{N}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } \text{N}_2} = 0,12 \text{ mol de } \text{NH}_3$$

A velocidade media de formación do amoníaco será:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{[\text{NH}_3] - [\text{NH}_3]_0}{t - t_0} = \frac{0,12 - 0}{60 - 0} = \mathbf{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

3. Para a reacción: $4 \text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Br}_2$, escribe a expresión da velocidade de reacción instantánea en función de cada unha das substancias que interveñen nela.

Resolución:



$$v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

4. En certas condicións, a velocidade de formación da auga vén dada pola ecuación: $v = K [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$
Indica: a) A orde da reacción. b) As unidades da constante de velocidade.

Resolución:

a) A orde de reacción é a suma de todos os expoñentes que aparecen na ecuación de velocidade. Neste caso:
 $2 + 1 = 3$ terceira orde.

b) A constante de velocidade despéxase da ecuación de velocidade, de onde deducimos as súas unidades:

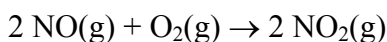
$$K = \frac{v}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol l}^{-1})^2 \cdot \text{mol l}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$$

5. A velocidade da reacción: $2 \text{ NO(g)} + \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_2\text{(g)}$ mediuse a 25 °C para diferentes concentracións iniciais, dando os resultados recollidos na táboa:

Experimento	[NO] ₀ en mol/l	[O ₂] ₀ en mol/l	Velocidade inicial (mol l ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,02	0,01	0,028
2	0,02	0,02	0,057
3	0,04	0,02	0,227

Despois de calcular a orde de reacción e a constante de velocidade, escribe a ecuación de velocidade para esta reacción a 25 °C.

Resolución:



A expresión da ecuación de velocidade para esta reacción é:

$$v = K [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$$

Ao inspeccionar os datos da táboa, vemos que, nas experiencias 1 e 2, cando se duplica a concentración de O₂, mantendo constante a de NO, a velocidade de reacción duplícase. Así o expoñente ao que está elevada a concentración de O₂ será $\beta = 1$. A reacción é de primeira orde respecto ao osíxeno.

Nos datos das experiencias 2 e 3, vemos que cando se duplica a concentración de NO, sen variar a de O₂, a velocidade de reacción faise catro veces maior, entón o expoñente ao que está elevada a concentración de NO será $\alpha = 2$. A reacción é de segunda orde respecto ao NO.

A orde total de reacción é:

$$\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$$

A constante de velocidade despéxase da ecuación de velocidade, e a continuación calcúlase substituíndo nela os datos de calquera das experiencias, por exemplo os da experiencia 1:

$$v = K [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^1$$

$$K = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,028 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,02 \text{ mol l}^{-1})^2 \cdot 0,01 \text{ mol l}^{-1}} = 7000 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$$

A expresión da ecuación de velocidade obtense substituíndo os datos coñecidos na expresión xeral:

$$v = 7000 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

6. Dada unha reacción: $\text{ A + B} \rightarrow \text{ C}$, de primeira orde respecto a A e de segunda orde respecto a B, completa a seguinte táboa e escribe a ecuación de velocidade para a dita reacción.

Experimento	[A] ₀ en mol/l	[B] ₀ en mol/l	Velocidade inicial (mol l ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,10	0,30	0,030
2	0,60	0,120
3	0,30	0,090
4	0,40	0,300

Resolución:

A expresión da ecuación de velocidade para esta reacción é:

$$v = K [A] \cdot [B]^2$$

A constante de velocidade despéxase da ecuación de velocidade, e a continuación calcúlase substituíndo nela os datos de calquera das experiencias, por exemplo os da experiencia 1:

$$K = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{0,030 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,10 \text{ mol l}^{-1} \cdot (0,30 \text{ mol l}^{-1})^2} = 3,3 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$$

A expresión da ecuación de velocidade permitiranos calcular os datos que faltan na táboa:

$$v = 3,3 \cdot [A] \cdot [B]^2$$

Experiencia 2:

$$[A]_0 = \frac{v}{3,3 \cdot [B]^2} = \frac{0,120}{3,3 \cdot 0,60^2} = 0,10 \text{ mol/l}$$

Experiencia 3:

$$[B]_0 = \sqrt{\frac{v}{3,3 \cdot [A]}} = \sqrt{\frac{0,090}{3,3 \cdot 0,30}} = 0,30 \text{ mol/l}$$

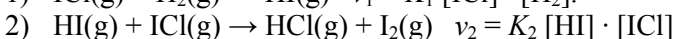
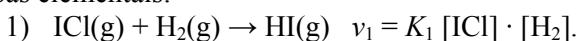
Experiencia 4:

$$[B]_0 = \sqrt{\frac{v}{3,3 \cdot [A]}} = \sqrt{\frac{0,300}{3,3 \cdot 0,40}} = 0,48 \text{ mol/l}$$

7. A reacción $2 \text{ ICl(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ HCl(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$ ten por ecuación de velocidade $v = K [\text{ICl}] \cdot [\text{H}_2]$. Propúxoselle o seguinte mecanismo de dúas etapas: 1) $\text{ICl(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{HI(g)}$ (lenta); 2) $\text{HI(g)} + \text{ICl(g)} \rightarrow \text{HCl(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$ (rápida). a) Xustifica razoadamente a ecuación de velocidade. b) Señala a etapa determinante. c) Indica se hai algún produto intermedio. d) Calcula a molecularidade de cada reacción elemental.

Resolución:

a) A ecuación experimental de velocidade do proceso é: $v = K [\text{ICl}] \cdot [\text{H}_2]$. Escribimos as ecuacións de velocidade das etapas elementais:



A velocidade da reacción global vén determinada pola etapa máis lenta, que neste caso é a primeira, e a súa ecuación de velocidade coincide coa do proceso global:

$$v = v_1$$

b) A etapa determinante da velocidade de reacción é a etapa máis lenta, neste caso é a primeira das propostas: $\text{ICl(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{HI(g)}$

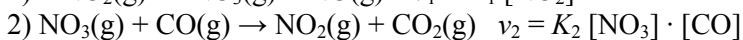
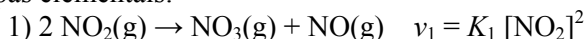
c) Hai un produto intermedio, o **HI**, que se elimina ao sumar as dúas reaccións elementais.

d) A molecularidade é o número de moléculas ou átomos independentes que se unen entre si nun proceso elemental. Nas dúas etapas o choque ten lugar entre dúas moléculas, polo tanto a súa molecularidade é 2, é dicir, son etapas bimoleculares.

8. Do estudio experimental da reacción: $\text{NO}_2\text{(g)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{NO(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ obtívose a súa ecuación de velocidade: $v = K [\text{NO}_2]^2$. O mecanismo proposto consta de dúas etapas: 1) $2 \text{ NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_3\text{(g)} + \text{NO(g)}$; 2) $\text{NO}_3\text{(g)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$. a) Indica cómo se deduce del a ecuación de velocidade. b) Calcula a molecularidade de cada reacción elemental e a orde da reacción global.

Resolución:

a) A ecuación experimental de velocidade do proceso é: $v = K [\text{NO}_2]^2$. Escribimos as ecuacións de velocidade das etapas elementais:



A velocidade da reacción global vén determinada pola etapa máis lenta, que se denomina etapa determinante ou limitante da velocidade, e que neste caso é a primeira porque a súa ecuación de velocidade coincide coa do proceso global:

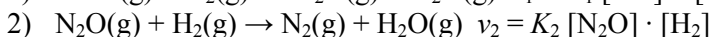
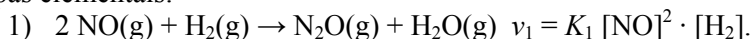
$$v = v_1$$

b) A molecularidade é o número de moléculas ou átomos independentes que se unen entre si nun proceso elemental. Nas dúas etapas o choque ten lugar entre dúas moléculas, polo tanto a súa molecularidade é 2, é dicir, son etapas bimoleculares.

9. Para a reacción $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ propúxoselle o seguinte mecanismo de dúas etapas: 1) $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (lenta); 2) $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (rápida). Deduce a expresión da ecuación de velocidade da reacción global e sinala a orde total desta reacción.

Resolución:

A ecuación experimental de velocidade do proceso é: $v = K [\text{NO}] \cdot [\text{H}_2]$. Escribimos as ecuacións de velocidade das etapas elementais:



A velocidade da reacción global vén determinada pola etapa máis lenta, que neste caso é a primeira. A ecuación de velocidade desta etapa coincide coa do proceso global: $v = v_1$, entón a ecuación de velocidade da reacción global será: $v = K [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$

A orde de reacción é a suma dos expoñentes das concentracións dos reactivos que aparecen na ecuación de velocidade. Se observamos a dita ecuación: $v = K [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$, vemos que a orde de reacción é 3.

10. Acostúmase dicir que, a temperatura ambiente, unha reacción dobra a súa velocidade cando a temperatura aumenta 10 °C. Calcula a enerxía de activación dunha reacción que obedeza exactamente esta regra entre 25° C e 35° C.

Resolución:

Podemos calcular a enerxía de activación a partir da ecuación obtida da ecuación de Arrhenius:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Coñecemos as temperaturas:

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 35 + 273 = 308 \text{ K}$$

Se a reacción dobra a súa velocidade é que a constante K a esa temperatura tamén se duplicou:

$$K_2 = 2 K_1$$

Substituíndo na ecuación:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\log \frac{2}{1} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

$$E_a = 52,9 \text{ kJ/mol}$$

11. Unha substancia A descomponse segundo unha reacción de segunda orde. A 600 K, o valor da constante de velocidade é $0,55 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$. a) Calcula a velocidade de descomposición a esa temperatura, cando a concentración de A é $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. b) Se a 625 K a constante de velocidade é $1,50 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$, ¿cal é o valor da enerxía de activación do proceso?

Resolución:

a) A reacción de descomposición é: $A \rightarrow \text{Productos}$

Escribimos a ecuación de velocidade, tendo en conta que é de segunda orde:

$$v = K \cdot [A]^2$$

Substituíndo.

$$v = 0,55 [3 \cdot 10^{-3}]^2 = 4,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{b) } \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

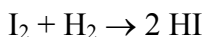
Substituíndo os datos coñecidos nesta ecuación:

$$\log \frac{0,55}{1,50} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{625} - \frac{1}{600} \right)$$

$$E_a = 125 \text{ kJ/mol}$$

12. A 400 °C, a enerxía de activación da reacción de formación do ioduro de hidróxeno, a partir de iodo e hidróxeno, é 196,8 kJ/mol. Calcula o aumento de velocidade que experimentará a reacción se a temperatura aumenta de 400 °C a 500 °C.

Resolución:



$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{196,8}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = -1,98$$

$$\frac{K_1}{K_2} = 0,0105$$

$$K_2 = 95 K_1$$

A variación da velocidade débese á variación da constante de velocidade. Como son directamente proporcionais:

$$v_2 = 95 v_1$$

13. A descomposición do bromoetano en etileno e bromuro de hidróxeno: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr}$ ten unha $\Delta H = 18 \text{ kcal}$ e un valor de enerxía de activación de 54 kcal. Calcula a enerxía de activación da reacción inversa.

Resolución:

Sabemos que hai unha relación entre as enerxías de activación directa e inversa:

$$E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa}) = \Delta H$$

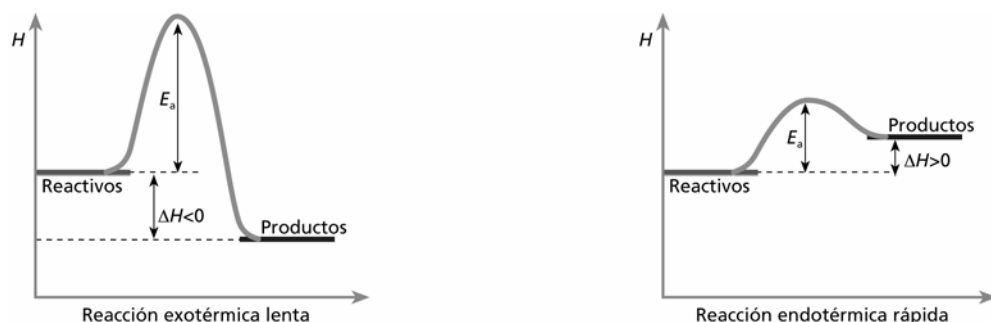
Entón:

$$54 - E_a(\text{inversa}) = 18$$

$$E_a(\text{inversa}) = 36 \text{ kcal}$$

14. Representa o diagrama entálpico dunha reacción exotérmica lenta e o dunha endotérmica máis rápida que a anterior.

Resolución:



15. Razona a veracidade das seguintes afirmacións:

- As limaduras de ferro oxidanse máis rapidamente que un cravo de ferro.
- Unha reacción moi exotérmica ocorrerá a grande velocidade.
- A velocidade de reacción conserva o mesmo valor numérico mentres dura a reacción.
- O valor da constante de velocidade só depende da temperatura e do proceso considerado.
- A enerxía de activación diminúe moito ao aumentar a temperatura.
- Ao aumentar a temperatura, aumenta a velocidade das moléculas, polo que se producen máis choques efectivos.
- A orde de reacción respecto a cada reactivo sempre coincide co coeficiente estequiométrico dese reactivo na ecuación que representa o proceso.
- Para que un choque sexa efectivo chega con que as moléculas choquen con suficiente enerxía.
- O valor da constante de velocidade aumenta ao aumentar a temperatura e ao diminuír a enerxía de activación.

Resolución:

a) As limaduras de ferro oxidanse máis rapidamente que un cravo de ferro.

Verdadeira. Canto maior sexa o contacto entre reactivos, maior será a posibilidade de choque entre as súas moléculas e maior a velocidade de reacción.

b) Unha reacción moi exotérmica ocorrerá a grande velocidade.

Falsa. Non hai unha relación directa entre unha velocidade de reacción rápida e que o proceso sexa exotérmico, porque o que determina a velocidade de reacción é a enerxía de activación.

c) A velocidade de reacción conserva o mesmo valor numérico mentres dura a reacción.

Falsa. Experimentalmente vese que para a maioría das reaccións químicas a velocidade de reacción depende das concentracións dos reactivos, diminuíndo a medida que estes se consumen, é dicir, a medida que diminúe a súa concentración.

d) O valor da constante de velocidade só depende da temperatura e do proceso considerado.

Verdadeira. Como se pode ver na ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A constante de velocidade só depende da temperatura e da enerxía de activación, e esta última é característica de cada proceso.

e) A enerxía de activación diminúe moito ao aumentar a temperatura.

Falsa. A enerxía de activación só depende do proceso considerado, non depende da temperatura.

f) Ao aumentar a temperatura, aumenta a velocidade das moléculas, polo que se producen máis choques efectivos.

Verdadeira. Con moi poucas excepcións, a velocidade de reacción aumenta coa temperatura. Segundo a teoría cinética, ao aumentar a temperatura, aumentará a enerxía cinética das moléculas reaccionantes, e isto non só fai que haxa máis choques porque se moven máis rápido, senón que tamén hai máis moléculas con enerxía superior á de activación, polo que aumenta o número de choques eficaces e a velocidade de reacción.

g) A orde de reacción respecto a cada reactivo sempre coincide co coeficiente estequiométrico dese reactivo na ecuación que representa o proceso.

Falsa. A orde de reacción respecto a cada reactivo ten un valor que se obtén sempre experimentalmente.

h) Para que un choque sexa efectivo chega con que as moléculas choquen con suficiente enerxía.

Falsa. Para que un choque sexa eficaz débense cumprir dúas condicións: que as moléculas reaccionantes choquen con enerxía suficiente para romper ou debilitar adecuadamente os seus enlaces e que os choques teñan lugar coa orientación adecuada.

i) O valor da constante de velocidade aumenta ao aumentar a temperatura e ao diminuír a enerxía de activación.

Verdadeira. Pódese apreciar na ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

16. Indica cáles son as unidades e o significado de cada un dos termos que aparecen na ecuación de Arrhenius. ¿A que termo da dita ecuación lle afecta a presenza dun catalizador?

Resolución:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- K é a constante de velocidade que aparece na expresión $v = K [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$. As súas unidades dependen do proceso considerado.
- A , é unha constante denominada factor de frecuencia. É adimensional.
- E_a é a enerxía de activación. As súas unidades son J/mol (ou kJ/mol)
- R é a constante dos gases ideais: 8,31 J/mol K ou ben $8,31 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K.
- T é a temperatura absoluta. As súas unidades son os graos kelvin: K

Destes factores ao único que lle pode afectar a presenza de catalizadores é á **enerxía de activación**.

17. A entalpía de formación da auga en condicións estándar é -286 kJ/mol. Sen embargo, cando se mesturan hidróxeno e osíxeno nestas condicións non se observa reacción apreciable. Comenta a qué se debe isto e cómo se podería conseguir que se produza a reacción.

Á temperatura ordinaria unha mestura de hidróxeno e osíxeno non reacciona porque a enerxía de activación é grande. As moléculas de hidróxeno e osíxeno non teñen suficiente enerxía para superar esta barreira enerxética, a pesar de existir moitos choques.

Podemos conseguir que reaccionen explosivamente achegándolle unha chama ou facendo saltar unha chispa. A razón é que á temperatura da chama, a enerxía dalgúns moléculas será superior á de activación, moitos choques serán eficaces e formarán moléculas de auga, cun desprendemento de enerxía que fai que a reacción continúe.

18. Comenta as seguintes cuestións referidas aos catalizadores:

- a) **¿Necesítanse en cantidades grandes?**
- b) **¿Como conseguen aumentar a velocidade de reacción?**
- c) **¿Poden facer que ocorra unha reacción non espontánea?**
- d) **¿Varían a entalpía da reacción?**
- e) **¿Modifican os estados de equilibrio?**
- f) **¿Só afectan á velocidade de reacción directa?**
- g) **¿Consúmense durante a reacción?**

Resolución:

a) Non, os catalizadores acostuman a actuar en pequenas cantidades.

b) Os catalizadores aumentan a velocidade de reacción facendo que a reacción transcorra por un camiño diferente (mecanismo diferente) que implique unha menor enerxía de activación ou facilitando o choque das moléculas reaccionantes.

c) Non. Os catalizadores non modifican os valores de ΔG , polo que non poderán facer que ocorra unha reacción que non sexa espontánea.

d) Non. Os catalizadores non modifican os valores de ΔH , polo que non modificarán a enerxía absorbida ou desprendida no proceso.

e) Non. Os catalizadores non poden desprazar un equilibrio, só poden facer que se alcance con distinta velocidade.

f) Non. Se modifican a enerxía de activación, aumentarán tanto a velocidade de reacción directa como a da inversa. Se facilitan o choque entre os reactivos tamén pode que faciliten o choque entre as partículas de produto. Sen embargo, pode que nalgún caso só se catalice a reacción directa, dependerá do tipo de catalizador.

g) Non. Os catalizadores alternan a velocidade dunha reacción coa súa presenza, sen sufrir ningún cambio químico permanente. Non aparecen na ecuación neta da reacción porque non interveñen nela ou, se o fan, rexenéanse no transcurso desta.

19. a) Explica por que os alimentos cocen máis rapidamente nunha ola a presión que nunha ola ordinaria. b) ¿Por que se recomenda gardar algúns alimentos e medicinas en “sitio fresco”?

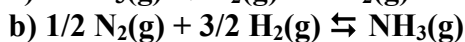
Resolución:

a) A presión que se consegue nunha ola a presión é maior que nunha ola ordinaria, polo tanto, a temperatura acadada é moito maior e os alimentos cocen antes. Lembremos que a velocidade de reacción aumenta coa temperatura.

b) Gardar os alimentos a baixa temperatura fai que diminúa a velocidade das reaccións que poidan ter lugar neles, por exemplo a putrefacción, polo que se conservan máis tempo.

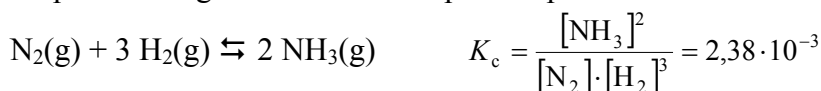
TEMA 5: EQUILIBRIO QUÍMICO

1. Para a reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, a constante de equilibrio, K_c , a certa temperatura, é $2,38 \cdot 10^{-3}$. Calcula a constante de equilibrio, á mesma temperatura, para as reaccións:

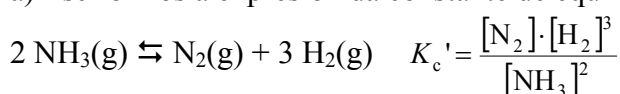


Resolución:

En primeiro lugar escribimos a expresión para a constante de equilibrio que coñecemos:



a) Escribimos a expresión da constante de equilibrio que queremos calcular:

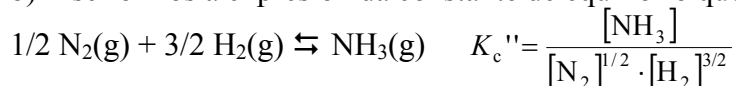


Observando as dúas expresións, vemos que:

$$K_c' = \frac{1}{K_c}$$

$$K_c' = \frac{1}{2,38 \cdot 10^{-3}} = 420$$

b) Escribimos a expresión da constante de equilibrio que queremos calcular:



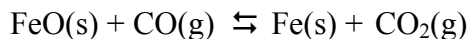
Observando as dúas expresións, vemos que:

$$K_c'' = \sqrt{K_c}$$

$$K_c'' = \sqrt{2,38 \cdot 10^{-3}} = 4,88 \cdot 10^{-2}$$

2. O sistema: $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, nun momento dado, contén 2,19 mol de CO e 0,88 mol de CO_2 no equilibrio a 1000 °C. Calcula a K_p para esta reacción.

Resolución:



Escribimos a expresión da constante de equilibrio K_p , tendo en conta que os sólidos puros xa veñen incluídos na dita constante, e substituímos nela os datos coñecidos:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_{\text{CO}} \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} = \frac{0,88}{2,19} = 0,402$$

Tamén poderíamos resolver o exercicio escribindo a expresión para a constante K_c e calculala a partir dos datos. A continuación só temos que relacionar a K_c coa K_p . Vexamos cómo:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = \frac{\frac{0,88}{V}}{\frac{2,19}{V}} = \frac{0,88}{2,19} = 0,402$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0$$

$$K_p = K_c = 0,402$$

3. Para o equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, a constante K_c , a $800\text{ }^\circ\text{C}$, é $2,5 \cdot 10^{-3}$. ¿Cal é o valor de K_p para o dito equilibrio a esa temperatura?

Resolución:

Coñecido o valor da constante K_c , podemos calcular o valor da constante K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$T = 800 + 273 = 1073\text{ K}$$

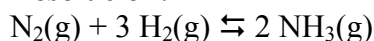
Segundo a ecuación do equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, a variación do número de moles de gas será:

$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$

$$K_p = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 1073)^1 = 0,22$$

4. A K_p para a reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, a $400\text{ }^\circ\text{C}$, é $1,67 \cdot 10^{-4}$. Un recipiente de $2,00\text{ dm}^3$ contén, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $0,0100$ moles de nitróxeno, $0,0200$ moles de hidróxeno e $0,0300$ moles de amoníaco. Ao quentalo a $400\text{ }^\circ\text{C}$, ¿estará a mestura en equilibrio? No caso de non estarlo, ¿en que sentido transcorre? Razona as respostas.

Resolución:



Primeiro calculamos as presións parciais dos compoñentes da mestura para obter o cociente de reacción en función das presións parciais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{0,03}{2} \cdot 0,082 \cdot 673 = 0,828\text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{0,01}{2} \cdot 0,082 \cdot 673 = 0,276\text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{0,02}{2} \cdot 0,082 \cdot 673 = 0,552\text{ atm}$$

$$Q_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{0,828^2}{0,276 \cdot 0,552^3} = 14,8 > 1,67 \cdot 10^{-4}$$

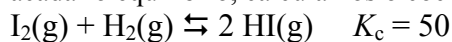
Vemos que o cociente de reacción non coincide co valor da constante de equilibrio, entón a reacción **non está en equilibrio** nese intre.

Como $Q_p > K_p$, a reacción transcorrerá no sentido no que diminúa Q_p ata que se iguale con K_p e se acade o equilibrio, é dicir, cara a onde aumente o denominador (presión parcial do N_2 e do H_2) e diminúa o numerador (presión parcial do NH_3), polo tanto, a reacción **transcorrerá cara á esquerda**.

5. A $448\text{ }^\circ\text{C}$, a reacción $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ten unha constante de equilibrio $K_c = 50$. Un recipiente pechado, a $448\text{ }^\circ\text{C}$, contén unha mestura formada por $0,50$ moles de iodo, $0,20$ moles de hidróxeno e $1,00$ mol de ioduro de hidróxeno. a) Indica, razoadamente, se esta mestura está en equilibrio e en qué sentido transcorrerá a reacción. b) Se os gases acadan o equilibrio a esa temperatura, ¿cal será a cantidade de cada especie química presente no equilibrio?

Resolución:

a) Para determinar se a mestura está en equilibrio e, no caso de non estar, en qué sentido transcorre a reacción ata acadar o equilibrio, calculamos o cociente de reacción:

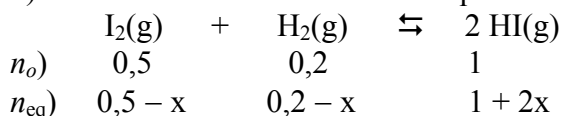


$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{1}{V}\right)^2}{\frac{0,5}{V} \cdot \frac{0,2}{V}} = \frac{1}{0,1} = 10 < 50$$

Vemos que o cociente de reacción non coincide co valor da constante de equilibrio, entón a reacción **non está en equilibrio**.

Como $K_c = 50$, entón $Q_c < K_c$ e a reacción transcorrerá no sentido no que aumente o valor de Q_c ata que se iguale con K_c , é dicir, **cara á dereita**.

b) Para calcular as cantidades no equilibrio temos que formulalo:



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

$$50 = \frac{\left(\frac{1+2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,5-x}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,2-x}{V}\right)}$$

$$50 = \frac{(1+2x)^2}{(0,5-x) \cdot (0,2-x)}$$

$$50 \cdot (0,1 - 0,7x + x^2) = 1 + 4x + 4x^2$$

$$46x^2 - 39x + 4 = 0$$

$$x = \frac{39 \pm \sqrt{1521 - 736}}{92} = \frac{39 \pm 28}{92}$$

As dúas solucións son $x = 0,73$ mol e $x = 0,12$ mol. A primeira non ten sentido, xa que de 0,5 moles iniciais non puideron reaccionar 0,73. A segunda é a solución válida: 0,12 mol.

As cantidades no equilibrio serán:

$$n^\circ \text{ de moles de HI} = 1 + 2x = 1 + 2 \cdot 0,12 = \mathbf{1,24 \text{ mol de HI}}$$

$$n^\circ \text{ de moles de I}_2 = 0,5 - x = 0,5 - 0,12 = \mathbf{0,38 \text{ mol de I}_2}$$

$$n^\circ \text{ de moles de H}_2 = 0,2 - x = 0,2 - 0,12 = \mathbf{0,08 \text{ mol de H}_2}$$

6. Nun matraz pechado de 5 litros de capacidade e á presión de 1 atm, quéntase unha mostra de dióxido de nitróxeno ata a temperatura constante de 327 °C, co que se disocia segundo a reacción: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Unha vez acadado o equilibrio, analízase a mestura, encontrando que contén 3,45 g de NO_2 ; 0,60 g de NO e 0,30 g de O_2 . Calcula: a) Concentración de cada un dos gases no equilibrio. b) Os valores das constantes de equilibrio, K_c e K_p , da reacción de disociación do NO_2 á dita temperatura. (Selectividade COU. Xuñ-93)

Resolución:

a) Temos as masas das distintas especies no equilibrio, entón podemos calcular as súas concentracións:

$$M_r(\text{NO}_2) = 14 + 16 \cdot 2 = 46$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{3,45 \text{ g de NO}_2}{5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NO}_2}{46 \text{ g}} = \mathbf{0,015 \text{ mol/l}}$$

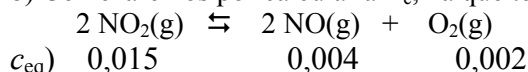
$$M_r(\text{NO}) = 14 + 16 = 30$$

$$[\text{NO}] = \frac{0,60 \text{ g de NO}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NO}}{30 \text{ g}} = \mathbf{0,004 \text{ mol/l}}$$

$$M_r(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32$$

$$[\text{O}_2] = \frac{0,30 \text{ g de O}_2}{5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}_2}{32 \text{ g}} = \mathbf{0,002 \text{ mol/l}}$$

b) Comezaremos por calcular a K_c , xa que temos as concentracións no equilibrio:



$$K_c = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$K_c = \frac{0,002 \cdot 0,004^2}{0,015^2} = \mathbf{1,4 \cdot 10^{-4}}$$

Coñecido o valor da constante K_c , podemos calcular o valor da constante K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$T = 327 + 273 = 600 \text{ K}$$

A variación do número de moles de gas será:

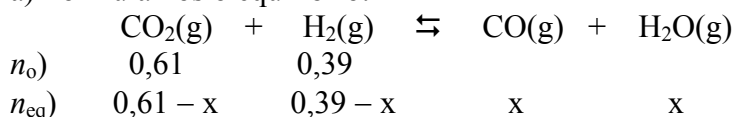
$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$K_p = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 600)^1 = \mathbf{6,9 \cdot 10^{-3}}$$

7. Nun recipiente de 10 litros introdúcense 0,61 moles de CO_2 e 0,39 moles de H_2 , quentando ata 1250 °C. Unha vez acadado o equilibrio pola reacción: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, analízase a mestura de gases, encontrándose 0,35 moles de CO_2 . a) Calcula a cantidade dos demais gases no equilibrio. b) Calcula o valor da K_c a esa temperatura.

Resolución:

a) Formulamos o equilibrio:



Sabemos que no equilibrio hai 0,35 moles de CO_2 , entón:

$$0,61 - x = 0,35$$

$$x = 0,26 \text{ mol}$$

As cantidades dos demais gases no equilibrio serán:

$$n^\circ \text{ moles de H}_2 = 0,39 - x = 0,39 - 0,26 = \mathbf{0,13 \text{ mol}}$$

$$n^\circ \text{ de moles de CO} = n^\circ \text{ de moles de H}_2\text{O} = x = \mathbf{0,26 \text{ mol}}$$

b) A partir dos moles no equilibrio podemos calcular a K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\frac{0,26}{10} \cdot \frac{0,26}{10}}{\frac{0,35}{10} \cdot \frac{0,13}{10}} = \frac{0,026 \cdot 0,026}{0,035 \cdot 0,013} = \mathbf{1,5}$$

8. Ao quentar óxido de prata nun recipiente pechado descomponse segundo: $2 \text{ Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 4 \text{ Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$. Se se introducen 6,0 g de Ag_2O nun recipiente pechado de 0,40 l no que se fixo o baleirado e

quéntanse ata 460 K, a presión no interior será 0,93 atm. a) Calcula K_p a 460 K. b) ¿Cal é a porcentaxe de Ag_2O descomposto?

Resolución:

a) O equilibrio que temos é: $2 \text{Ag}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4 \text{Ag}(s) + \text{O}_2(g)$

Unha vez acadado o equilibrio, sabemos que a presión no interior do recipiente é 0,93 atm. Como só hai un gas, o osíxeno, esta presión é a presión exercida por este gas. Por outra banda, na expresión para a K_p non se inclúen os sólidos puros. Segundo esto:

$$K_p = P_{\text{O}_2} = \mathbf{0,93}$$

b) Comezamos por expresar en moles a cantidade inicial de Ag_2O :

$$M_r(\text{Ag}_2\text{O}) = 108 \cdot 2 + 16 = 232$$

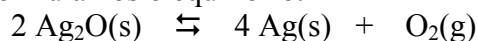
$$6 \text{ g Ag}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de Ag}_2\text{O}}{232 \text{ g}} = 0,026 \text{ mol Ag}_2\text{O}$$

Da presión do osíxeno no equilibrio, podemos calcular o número de moles deste no equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,93 \cdot 0,40}{0,082 \cdot 460} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Agora formulamos o equilibrio:



$$n_o) \quad 0,026$$

$$n_{eq}) \quad 0,026 - 2x \quad \quad 4x \quad \quad x$$

$$x = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A cantidade de Ag_2O descomposto é $2x$. Como coñecemos o valor de x , que coincide cos moles de osíxeno no equilibrio, podemos calcular a porcentaxe de Ag_2O descomposto:

$$\% \text{ de Ag}_2\text{O descomposto} = \frac{\text{cantidade de Ag}_2\text{O descomposto}}{\text{cantidade de Ag}_2\text{O inicial}} \cdot 100$$

$$\% \text{ de Ag}_2\text{O descomposto} = \frac{2x}{0,026} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 9,9 \cdot 10^{-3}}{0,026} \cdot 100 = \mathbf{76\%}$$

9. A K_c para a disociación do osíxeno molecular : $\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{O}(g)$ é 10^{-34} a 25 °C. Razona se o osíxeno dunha habitación se atopará fundamentalmente como átomos, moléculas ou en cantidades iguais de ambos.

Resolución:

Se observamos o valor da constante, vemos que é moi pequeno, entón o equilibrio para a disociación do osíxeno molecular en átomos está moi desprazado cara á esquerda (predominan os reactivos). Segundo esto o osíxeno atopáremolo fundamentalmente como **moléculas**.

10. Nun matraz dun litro introdúcese 0,100 mol de PCl_5 e quéntanse a 250 °C. Unha vez acadado o equilibrio, o grao de disociación do $\text{PCl}_5(g)$ en $\text{PCl}_3(g)$ e $\text{Cl}_2(g)$ é 0,48. Calcula: a) O número de moles de cada compoñente no equilibrio. b) A presión no interior do matraz. c) O valor de K_c . (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio:



$$n_o) \quad 0,1 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$n_{eq}) \quad 0,1 - x \quad \quad x \quad \quad x$$

A cantidade disociada é x , que podemos calcular a partir do grao de disociación:

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles dissociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}}$$

$$0,48 = \frac{x}{0,1}$$

$$x = 0,048 \text{ mol}$$

Xa podemos calcular os moles de cada compoñente no equilibrio:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = x = \mathbf{0,048 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,1 - x = 0,1 - 0,048 = \mathbf{0,052 \text{ mol}}$$

b) No equilibrio temos tres gases: PCl_5 , PCl_3 e Cl_2 , responsables da presión. Calculando o número total de moles de gas poderemos calcular esta presión:

$$T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$$

$$n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = 0,052 + 0,048 + 0,048 = 0,148 \text{ mol de gas}$$

$$\mathbf{P \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

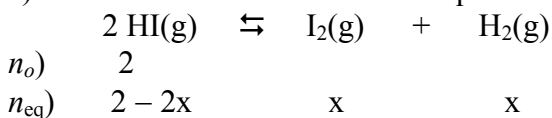
$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,148 \cdot 0,082 \cdot 523}{1} = \mathbf{6,3 \text{ atm}}$$

$$\text{c) } K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,048 \cdot 0,048}{0,052} = \mathbf{0,044}$$

11. Unha mostra que contén 2 moles de HI introdúcese nun matraz de 2 L. Péchase o matraz e quéntase a 627 °C, establecéndose o seguinte equilibrio: $2 \text{ HI(g)} \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, con $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2}$. Calcula: a) A concentración de reactivos e produtos no equilibrio. b) A presión parcial do I_2 no equilibrio. c) O grao de disociación experimentado polo HI. (Selectividade COU. Set-02)

Resolución:

a) Para calcular as cantidades no equilibrio temos que formulalo:



Escribimos a expresión da constante de equilibrio e calculamos o valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$3,8 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{\left(\frac{2-2x}{2}\right)^2}$$

$$3,8 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{(2-2x)^2} \Rightarrow \sqrt{3,8 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{\frac{x^2}{(2-2x)^2}}$$

$$0,19 = \frac{x}{2-2x}$$

$$0,38 - 0,38x = x$$

$$x = 0,28 \text{ mol}$$

As concentracións no equilibrio serán:

$$[\text{HI}] = \frac{2 - 2x}{2} = \frac{2 - 2 \cdot 0,28}{2} = \mathbf{0,72 \text{ mol/l}}$$

$$[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = \frac{x}{2} = \frac{0,28}{2} = \mathbf{0,14 \text{ mol/l}}$$

b) A presión parcial do I_2 no equilibrio é a presión que exercen os 0,28 moles deste gas no recipiente de 2 litros a 627 °C. Supoñendo comportamento ideal:

$$P_{\text{I}_2} \cdot V = n_{\text{I}_2} \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{I}_2} \cdot 2 = 0,28 \cdot 0,082 \cdot 900$$

$$P_{\text{I}_2} = \mathbf{10 \text{ atm}}$$

c) Cos datos anteriores, calculamos o grao de disociación:

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}} = \frac{2 \cdot 0,28}{2} = 0,28$$

O grao de disociación é **0,28** ou do **28%** se se expresa en porcentaxe.

12. Nun recipiente de 0,500 L, quentamos a 250 °C unha masa de 1,20 g de $\text{PCl}_5(\text{g})$ que se descompón en $\text{PCl}_3(\text{g})$ e $\text{Cl}_2(\text{g})$, sendo $K_p = 8,15$ a esa temperatura. Calcula: a) K_c . b) Masa de cada substancia no equilibrio. (Selectividade COU. Xuñ-94)

Resolución:

a) O equilibrio do que se nos fala é: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Coñecido o valor da constante K_p , podemos calcular o valor da constante K_c :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$$

A variación do número de moles de gas será:

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$8,15 = K_c \cdot (0,082 \cdot 523)^1$$

$$K_c = \mathbf{0,19}$$

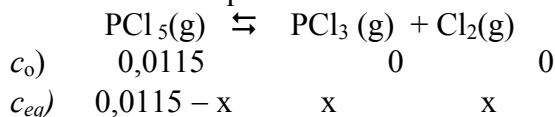
b) Para formular o equilibrio, imos calcular o número de moles iniciais de PCl_5 e, a continuación, a súa concentración:

$$M_r(\text{PCl}_5) = 31,0 + 35,5 \cdot 5 = 208,5$$

$$1,20 \text{ g PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol de PCl}_5}{208,5 \text{ g de PCl}_5} = 0,00576 \text{ mol PCl}_5$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,00576 \text{ mol}}{0,500 \text{ l}} = 0,0115 \text{ M}$$

Formulamos o equilibrio en función das concentracións:



Substituíndo na expresión da constante de equilibrio calculamos as concentracións no equilibrio e, a partir destas, as masa de cada substancia no equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]}$$

$$0,19 = \frac{x \cdot x}{0,0115 - x}$$

$$x^2 + 0,19x - 2,19 \cdot 10^{-3} = 0$$

Resolvendo esta ecuación de segundo grao, a única solución válida é $x = 0,011 \text{ mol/l}$ (lembra que x era unha concentración).

As masas no equilibrio serán:

$$M_r(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 2 = 71$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{0,011 \text{ mol de Cl}_2}{1 \text{ L}} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot \frac{71 \text{ g de Cl}_2}{1 \text{ mol de Cl}_2} = \mathbf{0,39 \text{ g Cl}_2}$$

$$M_r(\text{PCl}_3) = 31,0 + 3 \cdot 35,5 = 137,5$$

$$m_{\text{PCl}_3} = \frac{0,011 \text{ mol de PCl}_3}{1 \text{ L}} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot \frac{137,5 \text{ g de PCl}_3}{1 \text{ mol de PCl}_3} = \mathbf{0,76 \text{ g PCl}_3}$$

$$M_r(\text{PCl}_5) = 31,0 + 5 \cdot 35,5 = 208,5$$

$$m_{\text{PCl}_5} = (0,0115 - 0,011) \frac{\text{mol de PCl}_5}{1 \text{ L}} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot \frac{208,5 \text{ g de PCl}_5}{1 \text{ mol de PCl}_5} = \mathbf{0,052 \text{ g PCl}_5}$$

13. A K_p , a 1273 K, para a reacción: $\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + 1/2 \text{N}_2(\text{g})$ é 1455,6. Un matraz de 2 dm^3 énchese de monóxido de nitróxeno en c.n. Péchase e quéntase ata acadar a temperatura de 1273 K, chegando a un estado de equilibrio. Calcula: a) Composición da mestura no equilibrio. b) Grao de disociación do NO a esa temperatura. c) Presión no interior do recipiente durante o equilibrio a esa temperatura.

Resolución:

a) Se se enche un matraz de 2 litros con NO, en c.n., podemos coñecer o número de moles iniciais deste gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 2}{0,082 \cdot 273} = 0,089 \text{ mol NO}$$

Coñecido o valor da constante K_p , podemos calcular o valor da constante K_c :

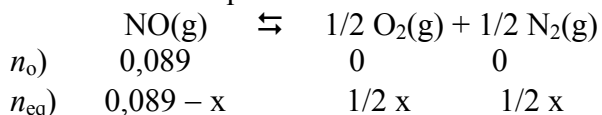
$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Calculamos a variación do número de moles de gas:

$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

$$\text{Entón } K_p = K_c$$

Formulamos o equilibrio:



$$K_c = \frac{[N_2]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}}{[NO]}$$

$$1455,6 = \frac{\left(\frac{0,5x}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{0,5x}{2}\right)^{1/2}}{\frac{0,089 - x}{2}}$$

$$1455,6 = \frac{0,5x}{0,089 - x}$$

Ao resolver esta ecuación obtemos que $x \approx 0,089$ mol, é dicir, que o NO está case totalmente dissociado e a cantidade que queda no equilibrio é practicamente nula.

A composición no equilibrio será:

Nº moles NO ≈ 0

Nº moles $N_2 = n^\circ$ moles $O_2 = x/2 = 0,089/2 = \mathbf{0,045 \text{ mol}}$

b) Se practicamente todo o NO está dissociado, o grao de disociación será do **100%**.

c) No equilibrio temos 0,045 moles de O_2 e 0,045 moles de N_2 nun volume de 2 dm^3 e a 1273 K . Supoñendo comportamento ideal, calculamos a presión total:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

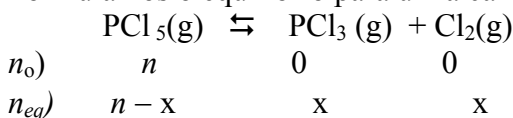
$$P \cdot 2 = (0,045 + 0,045) \cdot 0,082 \cdot 1273$$

$$P = \mathbf{4,7 \text{ atm}}$$

**14. A $300 \text{ }^\circ\text{C}$, o pentacloruro de fósforo disóciase nun 75% segundo: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$.
Calcula: a) A K_p , a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, sabendo que a presión total é $1,5 \text{ atm}$. b) A densidade da mestura no equilibrio.**

Resolución:

Formulamos o equilibrio para unha cantidade inicial n :



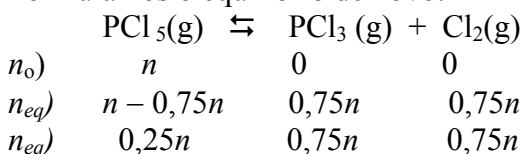
Podemos expresala a cantidade dissociada, x , en función da cantidade inicial:

$$\alpha = \frac{n^\circ \text{ de moles dissociados}}{n^\circ \text{ de moles iniciais}}$$

$$0,75 = \frac{x}{n}$$

$$x = 0,75n \text{ mol}$$

Formulamos o equilibrio de novo:



O número total de moles no equilibrio será: $n_T = 0,25n + 0,75n + 0,75n = 1,75n$

Calculamos a presión parcial de cada compoñente empregando a lei de Dalton das presións parciais:

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_T} \cdot P_T = \frac{0,25n}{1,75n} \cdot 1,5 = 0,21 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_T} \cdot P_T = \frac{0,75n}{1,75n} \cdot 1,5 = 0,64 \text{ atm} = P_{\text{Cl}_2}$$

Substituíndo na expresión da constante de equilibrio K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,64 \cdot 0,64}{0,21} = \mathbf{1,95}$$

b) A densidade dunha mestura de gases é a suma das densidades dos gases que compoñen a dita mestura.

$$\rho = \frac{P \cdot M_r}{R \cdot T}$$

$$M_r(\text{PCl}_5) = 31,0 + 35,5 \cdot 5 = 208,5$$

$$\rho_{\text{PCl}_5} = \frac{P_{\text{PCl}_5} \cdot M_r(\text{PCl}_5)}{R \cdot T} = \frac{0,21 \cdot 208,5}{0,082 \cdot 573} = 0,93 \text{ g/dm}^3$$

$$M_r(\text{PCl}_3) = 31,0 + 35,5 \cdot 3 = 137,5$$

$$\rho_{\text{PCl}_3} = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot M_r(\text{PCl}_3)}{R \cdot T} = \frac{0,64 \cdot 137,5}{0,082 \cdot 573} = 1,9 \text{ g/dm}^3$$

$$M_r(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 2 = 71$$

$$\rho_{\text{Cl}_2} = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot M_r(\text{Cl}_2)}{R \cdot T} = \frac{0,64 \cdot 71}{0,082 \cdot 573} = 0,97 \text{ g/dm}^3$$

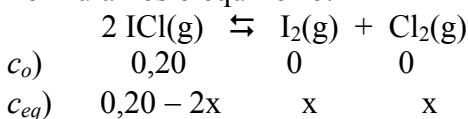
$$\rho = \rho_{\text{PCl}_5} + \rho_{\text{PCl}_3} + \rho_{\text{Cl}_2}$$

$$\rho = 0,93 + 1,9 + 0,97 = \mathbf{3,8 \text{ g/dm}^3}$$

15. Para a reacción $2 \text{ICl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, a certa temperatura, o valor da K_c é 0,11. Se se introduce ICl gasoso nun recipiente ata que a súa concentración é 0,20 M e se deixa que alcance o equilibrio, ¿cal será o grao de disociación?

Resolución:

Formulamos o equilibrio:



Escribimos a expresión para a constante de equilibrio e resolvemos a ecuación:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{ICl}]^2}$$

$$0,11 = \frac{x \cdot x}{(0,20 - 2x)^2}$$

A única solución válida para esta ecuación é: $x = 0,040 \text{ mol/l}$

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}} = \frac{2x}{0,20} = \frac{2 \cdot 0,040}{0,20} = 0,40$$

O grao de disociación é **0,40** ou do **40%** se se expresa en porcentaxe.

16. Para o sistema en equilibrio: $\text{Xe(g)} + 2 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_4(\text{g})$, $\Delta H = -218 \text{ kJ}$. Predí qué efecto terá sobre a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 : a) aumentar o volume do recipiente; b) engadir $\text{F}_2(\text{g})$; c) diminuír a temperatura; d) comprimir o sistema. (*Selectividade COU. Xuñ-92*)

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Segundo este principio:

a) Se se aumenta o volume do recipiente, a presión total diminúe. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde aumenta a presión, polo tanto, cara a onde hai maior número de moles de gas, neste caso cara á esquerda. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **diminúe** (hai menos Xe convertido en XeF_4).

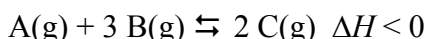
b) Se se engade fluor, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde consume fluor, entón cara á dereita. Ao desprazarse o equilibrio cara á dereita, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **aumenta** (hai máis Xe convertido en XeF_4).

c) Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á dereita neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á dereita, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **aumenta**.

d) Se se comprime o sistema, aumenta a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, cara á esquerda neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **aumenta**.

17. Supoñendo que a reacción $\text{A(g)} + 3 \text{B(g)} \rightleftharpoons 2 \text{C(g)}$; exotérmica, estivese en equilibrio, indica razoadamente tres procedementos para que o equilibrio se desprace á dereita. (*Selectividade COU. Xuñ-93*)

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Se queremos desprazar o equilibrio cara á dereita podemos:

1) **Diminuír a concentración do produto**, C(g) , por exemplo licuando este gas a medida que se obtén. Así, ao diminuír a concentración de C(g) o equilibrio desprázase no sentido no que tenda a contrarrestar a modificación, polo tanto, no sentido no que produce máis C(g) : cara á dereita.

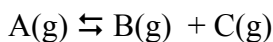
2) **Diminuír a temperatura externa**. Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á dereita neste caso.

3) **Aumentar a presión**. Así, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, ou cara á esquerda neste caso.

18. Para unha reacción en fase gasosa do tipo $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$, sábese que, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm , $\Delta H = 200 \text{ kJ}$ e $\Delta S = 80 \text{ J/K}$. a) Razona se, nestas condicións, a reacción será endotérmica ou exotérmica, e se será

espontánea. b) Razona, desde o punto de vista cualitativo, que ocorrerá coa situación do equilibrio e coa constante de equilibrio nos seguintes casos: b₁) Aumento da temperatura, b₂) Aumento da presión total, b₃) Aumento do volume. (*Selectividade COU. Set-93*)

Resolución:



a) Sabemos que $\Delta H = 200$ kJ, valor que corresponde á reacción directa. A variación de entalpía dunha reacción coincide coa calor a presión constante. Como ΔH é positiva, a calor a presión constante será tamén positiva e, segundo o criterio de signos que empregamos, unha calor positiva é unha calor absorbida polo sistema. A reacción directa é **endotérmica** (e a inversa exotérmica).

Coñecidos os valores das variacións de entalpía e de entropía para esta reacción, podemos calcular a variación da enerxía libre de Gibbs e determinar se a reacción é espontánea:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta S^\circ = 80 \text{ J/K} = 0,080 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G^\circ = 200 - 298 \cdot 0,080$$

$$\Delta G^\circ = 176 \text{ kJ}$$

$\Delta G^\circ > 0$, entón a reacción **non será espontánea** nestas condicións.

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio:

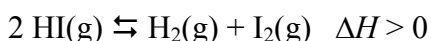
b₁) Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou **cara á dereita** neste caso. A constante de equilibrio varía coa temperatura. Neste equilibrio ao aumentar a temperatura a constante de equilibrio **aumenta**, xa que o novo estado de equilibrio ten maior concentración de produtos e menor concentración de reactivos.

b₂) Se aumenta a presión total, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, neste caso **cara á esquerda**. A constante de equilibrio **non varía** co aumento de presión.

b₃) Se aumenta o volume do recipiente diminúe a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde aumenta a presión, polo tanto, cara a onde hai maior número de moles de gas, **cara á dereita** neste caso. A constante de equilibrio **non varía** co aumento de volume.

19. Dado o seguinte equilibrio: $2 \text{ HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$ e tendo en conta que a reacción é endotérmica, indica razoadamente cómo afectan ao equilibrio: a) Un aumento de presión; b) unha diminución da temperatura; c) unha adición de hidróxeno; d) unha adición dun catalizador. (*Selectividade COU. Set-97*)

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio:

a) Un aumento de presión total faría que o equilibrio, que tende a contrarrestar a modificación, se desprazase cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas. Como

neste caso o número de moles de gas é igual en reactivos que en produtos, un aumento de presión **non afectaría** a este equilibrio.

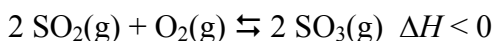
b) Unha diminución da temperatura exterior faría que o equilibrio se desprazase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou **cara á esquerda** neste caso.

c) Unha adición de hidróxeno faría que o equilibrio se desprazase no sentido no que tenda a contrarrestar esta adición, entón desprazaríase cara a onde consumise hidróxeno: **cara á esquerda**.

d) Unha adición dun catalizador non altera as condicións de equilibrio do proceso, só fai que o equilibrio se alcance en menos tempo, entón **non afectaría** ao estado de equilibrio.

20. Na reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$; suposto comportamento ideal: a) Escribe as ecuacións de K_p e K_c ; b) ¿Que influencia exercerá no desprazamento do equilibrio o aumento das concentracións do SO_2 e SO_3 ? c) ¿Que influencia exercerá o aumento de temperatura? d) Neste equilibrio empréganse catalizadores, ¿cal é o seu papel? Razona as respostas. (Selectividade COU. Set-98)

Resolución:



$$\text{a) } K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{SO}_2}}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio:

- Un aumento da concentración de SO_2 faría que o equilibrio se desprazase no sentido no que tenda a contrarrestar esta adición, é dicir, cara a onde consume SO_2 : **cara á dereita**.
- Un aumento da concentración de SO_3 faría que o equilibrio se desprazase no sentido no que tenda a contrarrestar esta adición, é dicir, cara a onde consume SO_3 : **cara á esquerda**.

c) Segundo o principio de Le Chatelier, se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou **cara á esquerda** neste caso.

d) Unha adición dun catalizador non altera as condicións de equilibrio do proceso, só fai que o equilibrio se alcance en menos tempo, entón o seu papel é **incrementar a velocidade** do proceso.

21. Se temos o equilibrio: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H < 0$. Cómo lle afectará ao desprazamento deste: a) Un aumento de temperatura. b) Unha redución á metade do volume do recipiente. c) ¿Que relación existe entre K_p e K_c neste equilibrio? Razona as respostas. (Selectividade COU. Xuñ-99)

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio:

a) Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do queentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou **cara á esquerda** neste caso.

b) Se o volume do recipiente se reduce á metade, aumenta a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas. Como neste caso o número de moles de gas é igual en reactivos que en produtos, o equilibrio **non se modifica** pola diminución do volume do recipiente.

c) $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$. Dado que neste equilibrio non hai variación de número de moles de gas (hai os mesmos en reactivos que en produtos), $\Delta n = 0$ e as dúas constantes **son iguais**: $K_p = K_c$

22. Supoñendo que a reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, $\Delta H = -92,3 \text{ kJ}$ estivese en equilibrio, indica razoadamente tres procedementos para que o equilibrio se desprace á dereita. (Selectividade COU. Set-99)



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Se queremos desprazar o equilibrio cara á dereita podemos, por exemplo:

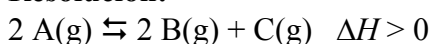
1) **Diminuír a concentración de NH_3** , por exemplo licuando este gas a medida que se vai obtendo. Ao diminuír esta concentración, o equilibrio desprázase no sentido no que tenda a contrarrestar a modificación, polo tanto, no sentido no que produce máis NH_3 : cara á dereita.

2) **Diminuír a temperatura externa**. Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á dereita neste caso.

3) **Aumentar a presión**. Así, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas ou cara á dereita neste caso.

23. Considera o seguinte sistema en equilibrio que presenta un valor de ΔH positivo: $2 A(g) \rightleftharpoons 2 B(g) + C(g)$. Considerando os gases ideais, razoa cara a ónde se desprazará o equilibrio e qué ocorrerá co número de moles nos seguintes casos: a) Cando diminúe o volume do recipiente a temperatura constante; b) cando aumenta a presión parcial de A a temperatura constante; c) cando se introduce un gas inerte a volume e temperatura constante; d) cando diminúe a temperatura; e) cando diminúe a cantidade de A. (Selectividade COU. Xuñ-00)

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación.

a) Se o volume do recipiente diminúe, aumenta a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde **diminúe o número de moles de gas**, é dicir, **cara á esquerda**.

b) Se aumenta a presión parcial de A aumenta a súa concentración. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde diminúe a concentración de A, polo tanto desprázase **cara á dereita**. Se o equilibrio se despraza cara á dereita, **o número de moles de gas aumenta**, xa que o número de moles de gas é maior nos produtos que nos reactivos.

c) Se se introduce un gas inerte, a volume e temperatura constantes, aumenta a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde **diminúe o número de moles de gas**, é dicir, **cara á esquerda**.

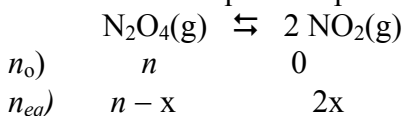
d) Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou **cara á esquerda** neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, **o número de moles de gas diminúe**, xa que o número de moles de gas é menor nos reactivos que nos produtos.

e) Se se diminúe a cantidade de A, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde aumenta a concentración de A, polo tanto desprázase **cara á esquerda**. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, **o número de moles de gas diminúe**, xa que o número de moles de gas é menor nos reactivos que nos produtos.

24. O tetraóxido de nitróxeno disóciase en dióxido de nitróxeno segundo a ecuación: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ con $\Delta H = 57,7$ kJ. A $27^\circ C$ e 1 atm, o N_2O_4 está dissociado nun 20% . Pídesse: a) K_p a esa temperatura. b) O grao de disociación dunha mostra de 238 g de N_2O_4 contida nun recipiente de 30 dm³ a $27^\circ C$. c) Se o NO_2 é de cor parda e o N_2O_4 é incoloro, ¿que cor terá a mestura en equilibrio se se pon nun recipiente con xeo? ¿E se se mete nun baño de auga fervendo? Razóao. d) Nos cambios de temperatura anteriores, consérvase o grao de disociación? Razóao.

Resolución:

Formulamos o equilibrio para unha cantidade inicial n :



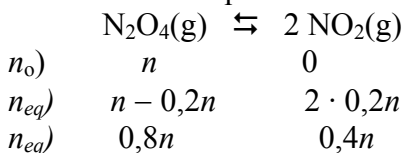
Podemos expresar a cantidade disociada, x , en función da cantidade inicial:

$$\alpha = \frac{n^\circ \text{ de moles disociados}}{n^\circ \text{ de moles iniciais}}$$

$$0,2 = \frac{x}{n}$$

$$x = 0,2n \text{ mol}$$

Formulamos o equilibrio de novo:



O número total de moles no equilibrio será: $n_T = 0,8n + 0,4n = 1,2n$

Calculamos a presión parcial de cada compoñente empregando a lei de Dalton das presións parciais:

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{T}}} \cdot P_T = \frac{0,4n}{1,2n} \cdot 1 = 0,33 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{T}}} \cdot P_T = \frac{0,8n}{1,2n} \cdot 1 = 0,67 \text{ atm}$$

Substituíndo na expresión da constante de equilibrio K_p :

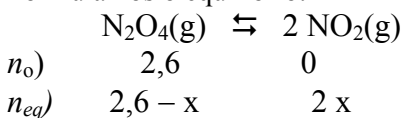
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,33^2}{0,67} = \mathbf{0,16}$$

b) Coñecida a K_p , podemos calcular o grao de disociación para calquera cantidade, sempre que non varíe a temperatura. Neste caso, a cantidade inicial de tetraóxido de dinitróxeno é 238 g, que convertemos en moles:

$$M_r(\text{N}_2\text{O}_4) = 14 \cdot 2 + 16 \cdot 4 = 92$$

$$238 \text{ g N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92 \text{ g}} = 2,6 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

Formulamos o equilibrio:



Supoñendo comportamento ideal:

$$\mathbf{P \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(2,6 - x) \cdot 0,082 \cdot 300}{30} = (2,6 - x) \cdot 0,82 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2x \cdot 0,082 \cdot 300}{30} = 2x \cdot 0,82 \text{ atm}$$

Substituíndo na expresión da constante de equilibrio K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$0,16 = \frac{(2x \cdot 0,82)^2}{(2,6 - x) \cdot 0,82}$$

$$20,5x^2 + x - 2,6 = 0$$

Ao resolver esta ecuación, só se obtén unha solución válida: $x = 0,33 \text{ mol}$, que nos permite calcular o grao de disociación:

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}}$$

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,33}{2,6} = 0,13$$

O grao de disociación é **0,13** ou do 13%.



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación.

Se a mestura en equilibrio se pon nun recipiente con xeo, a temperatura exterior diminúe. Segundo o principio de Le Chatelier, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á esquerda neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, predomina o N_2O_4 e a mestura será **incolora**.

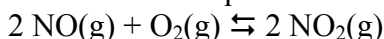
Se a mestura en equilibrio se pon nun recipiente con auga fervendo, a temperatura exterior aumenta. Segundo o principio de Le Chatelier, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou cara á dereita neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á dereita, predomina o NO_2 e a mestura será **parda**.

d) Nos cambios de temperatura anteriores, o equilibrio desprázase cambiando a cantidade de N_2O_4 disociada sen que varíe a cantidade inicial, entón varía o grao de disociación. O grao de disociación **non se conserva**.

25. A K_c para o equilibrio: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ vale $6,5 \cdot 10^5$ a 1500 K. a) ¿A que presión do osíxeno son iguais as concentracións de NO_2 e NO ? b) ¿Como lle afectaría ao rendemento a introducción de máis osíxeno? ¿E unha diminución da presión?

Resolución:

Formulamos o equilibrio e a expresión para a constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Se son iguais as concentracións de NO_2 e NO obtemos:

$$K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{6,5 \cdot 10^5} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

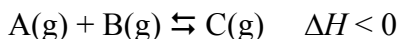
$$P = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} \cdot R \cdot T = [\text{O}_2] \cdot R \cdot T = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,082 \cdot 1500 = \mathbf{1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}}$$

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio:

- Un aumento da concentración de O_2 faría que o equilibrio se desprazase no sentido no que tenda a contrarrestar esta adición, é dicir, cara a onde consume O_2 ou cara á dereita. Cando o equilibrio se despraza cara á dereita obtense máis produto e **aumenta o rendemento**.
- Se diminúe a presión total, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde aumenta a presión, polo tanto, cara a onde aumenta o número de moles de gas, é dicir, cara á esquerda. Cando o equilibrio se despraza cara á esquerda obtense menos produto e **diminúe o rendemento**.

26. A reacción $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$ é exotérmica. ¿Que efecto tería un aumento da temperatura sobre o valor numérico da K_p ? ¿Variará a K_p cun aumento da presión total? Razona as respostas.

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio, se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou cara á esquerda neste caso. A constante de equilibrio varía coa variación da temperatura. Observando a súa expresión:

$$K_p = \frac{P_C}{P_A \cdot P_B}$$

Vemos que se o equilibrio se despraza cara a esquerda co aumento de temperatura, a constante de equilibrio **diminúe**, xa que o novo estado de equilibrio ten máis cantidade de reactivos (aumentan P_A e P_B) e menos cantidade de produto (diminúe P_C).

Unha variación de presión non afecta á constante de equilibrio, xa que o seu valor só depende do equilibrio considerado e da temperatura.

27. Comenta o efecto de catalizadores, presión, temperatura e concentración sobre: a) velocidade dunha reacción; b) posición de equilibrio. (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

a) Efecto sobre a velocidade dunha reacción de:

- Catalizadores: alteran (aumentándoa ou diminuíndoa) a velocidade dunha reacción coa súa presenza, sen que el sufrira ningún cambio químico permanente.
- Presión: en reaccións entre gases, a velocidade de reacción aumenta co aumento da presión. Isto é porque cando aumenta a presión aumenta a de concentración dos reactivos e, en consecuencia, aumenta o número de colisións, isto fai que o número de colisións eficaces sexa maior e aumente a velocidade de reacción.
- Temperatura: con moi poucas excepcións, a velocidade de reacción aumenta coa temperatura. Segundo a teoría cinética, cando aumenta a temperatura, aumentará a enerxía cinética das moléculas reaccionantes, e isto non só fai que haxa máis choques porque se moven máis rápido, senón que tamén hai máis moléculas con enerxía superior á de activación, polo que aumenta o número de choques eficaces e a velocidade de reacción.
- Concentración: a velocidade de reacción é maior canto maior sexa a concentración dos reactivos. A explicación desta dependencia é que cando a concentración dos reactivos é alta, aumenta o número de colisións e, polo tanto, o número de colisións eficaces, co que aumenta a velocidade de reacción.

b) Efecto sobre a posición de equilibrio de:

- Catalizadores: non poden desprazar un equilibrio, só poden facer que se alcance con distinta velocidade, entón non afectan á posición de equilibrio.
- Presión: segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo, o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Se se aumenta a presión total, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación, desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas. Se se diminúe a presión, desprazarase cara a onde aumente esta, é dicir, cara a onde hai maior número de moles de gas. É evidente que se o número de moles de gas non varía, a variación de presión total non afecta ao equilibrio.
- Temperatura: segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo, o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio tende a contrarrestar a variación diminuíndo esa temperatura, polo tanto desprázase cara a onde absorbe calor. Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento.
- Concentración: segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo, o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Cando se diminúe a cantidade dalgunha especie, o equilibrio desprázase cara a onde se forma esa especie para tratar de contrarrestar a modificación. Se se aumenta a cantidade dunha especie, o desprazamento será cara a onde se consume esa especie.

28. Indica razoadamente se son verdadeiras ou falsas as seguintes proposicións: Cando se engade un catalizador a un sistema reaccionante: a) A variación de entalpía da reacción faise máis negativa, é dicir, a reacción faise máis exotérmica e, polo tanto, é máis rápida. b) A variación da enerxía libre de Gibbs faise máis negativa e, en consecuencia, medra a súa velocidade. c) Modifícase o estado de equilibrio. d) Modifícase o mecanismo da reacción e, por iso, aumenta a velocidade desta. (Selectividade COU. Xuñ-02)

Resolución:

a) **Falsa**, os catalizadores non modifican a entalpía de reacción.

b) **Falsa**, os catalizadores non modifican a enerxía libre de Gibbs, ademais, esta determina a espontaneidade, non a velocidade de reacción.

c) **Falsa**, os catalizadores non poden desprazar un equilibrio, só poden facer que se alcance con distinta velocidade, entón non afectan ao estado de equilibrio.

d) **Verdadeira**, unha das formas polas que un catalizador pode aumentar a velocidade dunha reacción é modificando o mecanismo da reacción de xeito que sexa menor a enerxía de activación.

29. A 25 °C K_p para a reacción: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ é $5,5 \cdot 10^{-13}$ e $\Delta H^\circ = 92 \text{ kJ}$. ¿Cal é o valor da variación de entropía para esta reacción?

Resolución:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln(5,5 \cdot 10^{-13})$$

$$\Delta G^\circ = 70 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$70 = 92 - 298 \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 0,074 \text{ kJ/mol K}$$

$$\Delta S^\circ = 74 \text{ J/mol K}$$

30. Dada a reacción $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ que a 125 °C ten $\Delta H = 55,5 \text{ kcal}$ e $\Delta G = 46,5 \text{ kcal}$; calcula a constante de equilibrio para esta reacción a 125 °C, sinalando as aproximacións que terías que facer para realizar este cálculo.

Resolución:

Convertemos os datos a kJ e calculamos ΔS para esta reacción a esta temperatura:

$$\Delta H = 55,5 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 232 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = 46,5 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 194 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$194 = 232 - 398 \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = 0,095 \text{ kJ/K}$$

Supoñendo que ΔH e ΔG non varían coa temperatura, podemos calcular a variación de enerxía libre de Gibbs en condicións estándar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

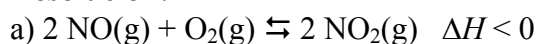
$$\Delta G^\circ = 232 - 298 \cdot 0,095$$

$$\Delta G^\circ = 204 \text{ kJ}$$

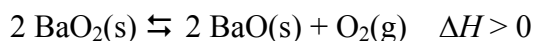
$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}} = e^{-\frac{204}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 398}} = 1,63 \cdot 10^{-27}$$

31. En cada unha das seguintes reaccións: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}) \Delta H < 0$ e $2 \text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H > 0$ a) Escribe a expresión das constantes de equilibrio. b) ¿En que sentido se desprazará o equilibrio se se eleva a temperatura? c) ¿Como evolucionará o equilibrio se se eleva a presión? Razona as respostas. (Selectividade COU. Set-00)

Resolución:

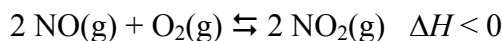


$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{NO}}^2} \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

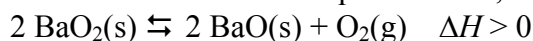


$$K_p = P_{\text{O}_2} \quad K_c = [\text{O}_2]$$

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Razoando segundo este principio para estes equilibrios:

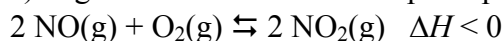


Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou **cara á esquerda** neste caso.

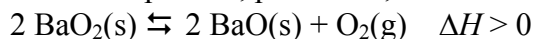


Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou **cara á dereita** neste caso.

c) Seguindo co razoamento do principio de Le Chatelier:



Se aumenta a presión total, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, neste caso **cara á dereita**.



Se aumenta a presión total, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, neste caso **cara á esquerda**.

32. Usando a táboa 5-1, clasificar os seguintes compostos en solubles ou insolubles: AgCl , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, K_2CO_3 , BaSO_4 , NaNO_3 , PbBr_2 , FeS , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CuOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Resolución:

AgCl : insoluble.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: insoluble.

K_2CO_3 : soluble.

BaSO_4 : insoluble.

NaNO_3 : soluble.

PbBr_2 : insoluble.

FeS : insoluble.

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$: soluble.

$\text{Zn}(\text{OH})_2$: soluble.

CuOH : insoluble.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: soluble.

33. Disólvense 0,172 g de ioduro de chumbo(II) en 250 ml de auga a 25 °C, resultando unha disolución saturada. a) Calcula a constante do produto de solubilidade do ioduro de chumbo(II) a esta temperatura. b) Indica cómo variará a solubilidade do ioduro de chumbo(II) se se engade ioduro de sodio á disolución. Xustifica as respostas. (Selectividade COU. Xuñ-95)

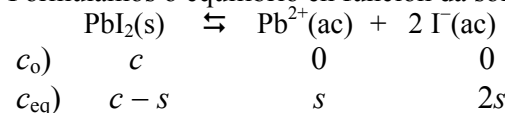
Resolución:

a) A concentración da disolución saturada dun sal é a solubilidade do dito sal, que se pode expresar en mol/l:

$$M_r(\text{PbI}_2) = 207,2 + 126,9 \cdot 2 = 461$$

$$s = \frac{0,172 \text{ g PbI}_2}{0,250 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbI}_2}{461 \text{ g PbI}_2} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Formulamos o equilibrio en función da solubilidade:

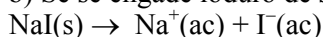


Calculamos o produto de solubilidade:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (1,49 \cdot 10^{-3})^3$$

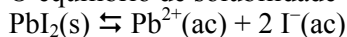
$$K_s = 1,3 \cdot 10^{-8}$$

b) Se se engade ioduro de sodio á disolución, este disóciase totalmente en ións por ser un sal soluble:



Esto fai que a concentración de ións ioduro aumente.

O equilibrio de solubilidade do ioduro de chumbo(II) é:



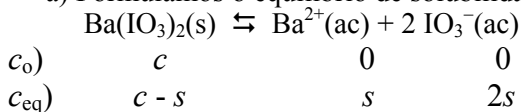
Razoando segundo o principio de Le Chatelier, o aumento da concentración de ións I^{-} fai que este equilibrio se desprace cara á esquerda para opoñerse á dita modificación, aumentando a cantidade de sólido e diminuíndo a solubilidade do sal: efecto do ión común.

Polo tanto, se se engade ioduro de sodio á disolución, a solubilidade do ioduro de chumbo(II) **diminúe**.

34. A 25 °C o produto de solubilidade dunha disolución acuosa saturada de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ é $6,5 \cdot 10^{-10}$. Calcula: a) A solubilidade do sal expresada en g/l. b) A concentración molar dos ións IO_3^{-} e Ba^{2+} . c) A solubilidade do citado sal, expresada en g/l, nunha disolución 0,1 M de KIO_3 á mesma temperatura. (Selectividade COU. Xuñ-99)

Resolución:

a) Formulamos o equilibrio de solubilidade para o $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$:



Formulando a expresión do produto de solubilidade, a única incógnita é a solubilidade:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$K_s = 4s^3 \Rightarrow 6,5 \cdot 10^{-10} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{4}}$$

$$s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

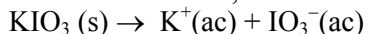
$$M_r(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 137 + (127 + 16 \cdot 3) \cdot 2 = 487$$

$$s = 5,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{1} \cdot \frac{487 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,27 \text{ g/l}$$

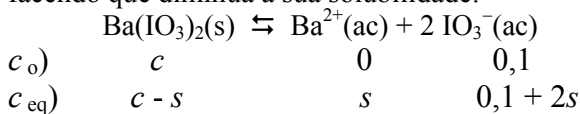
$$\text{b) } [\text{Ba}^{2+}] = s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{IO}_3^{-}] = 2s = 2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

c) Nunha disolución 0,1 M de KIO_3 temos este sal soluble totalmente dissociado en ións:



A concentración de ións iodato (ión común co iodato de bario) procedentes do iodato de potasio é a mesma que a concentración do dito sal, 0,1 M. A presenza destes ións modificará o equilibrio de solubilidade do iodato de bario facendo que diminúa a súa solubilidade:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = s \cdot (0,1 + 2s)^2$$

Se a solubilidade aínda é menor que na auga ($5,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l), pódese facer a aproximación: $0,1 + 2s = 0,1$

$$K_s = s \cdot (0,1)^2$$

$$6,5 \cdot 10^{-10} = 0,01 \cdot s \Rightarrow s = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

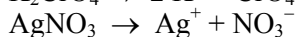
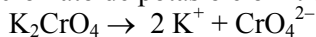
$$M_r(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 137 + (127 + 16 \cdot 3) \cdot 2 = 487$$

$$s = 6,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{1} \cdot \frac{487 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$$

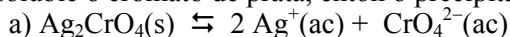
35. Mestúranse no laboratorio disolucións de cromato de potasio e nitrato de prata, obténdose un precipitado pardo-vermello. ¿De que composto se trata? Formula: a) o equilibrio de solubilidade que se establece entre o precipitado e os seus ións en disolución, b) ecuación para K_{ps} . ¿Como poderías separar o precipitado da disolución? Describe o material que empregarías. (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

O cromato de potasio e o nitrato de prata disócianse en ión segundo:



Ao mesturar cromato de potasio con nitrato de prata pode formarse cromato de prata e nitrato de potasio. Deles só é insoluble o cromato de prata, entón o precipitado pardo-vermello é **cromato de prata**.



$$\text{b) } K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

O precipitado podería separarse da disolución mediante unha filtración por gravidade ou cunha filtración ao baleiro.

- Para a filtración por gravidade necesitamos: papel de filtro, un funil, un vaso de precipitados, unha varinha de vidro, un soporte, unha noz, unha pinza e un aro.
- Para facer a filtración ao baleiro necesitamos: un buchner, un kitasato, un tapón de goma furado, unha bomba de baleirado, papel de filtro e unha varinha de vidro.

Material empregado:

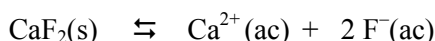
36. A solubilidade do fluoruro de calcio é $2,73 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml a 25 °C . Calcula o valor de K_{ps} e escribe a ecuación representativa do equilibrio entre o precipitado e os seus ións en disolución. ¿Cal será a concentración dos ións calcio que quedarán na disolución se se engade fluoruro de sodio de xeito que a concentración en ións sodio é 0,1 M? (Selectividade COU. Xuñ-91)

Resolución:

$$M_r(\text{CaF}_2) = 40 + 19 \cdot 2 = 78$$

$$s = \frac{2,73 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{78 \text{ g}} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

A ecuación representativa do equilibrio entre o precipitado de CaF_2 e os ións en disolución é:

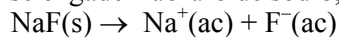


$c_o)$	c	0	0
$c_{eq})$	$c - s$	s	$2s$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (3,50 \cdot 10^{-4})^3$$

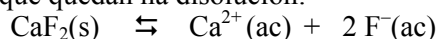
$$K_s = 1,72 \cdot 10^{-10}$$

Se se engade fluoruro de sodio, este, por ser un sal soluble, disociarase totalmente en ións:



$$[\text{Na}^+] = [\text{F}^-] = 0,1 \text{ M}$$

A presenza do ión común F^- fai diminuír a solubilidade do fluoruro de calcio, diminuindo tamén a concentración dos ións Ca^{2+} que quedan na disolución:



$c_o)$	c	0	0,1
$c_{eq})$	$c - s$	s	$2s + 0,1$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$1,72 \cdot 10^{-10} = s \cdot (2s + 0,1)^2$$

Se a solubilidade agora é menor que a solubilidade na auga ($3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), podemos facer a aproximación: $2s + 0,1 = 0,1$

$$1,72 \cdot 10^{-10} = s \cdot (0,1)^2$$

$$s = 1,72 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

A concentración de ións calcio que quedan en disolución é:

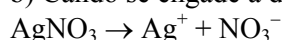
$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 1,72 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

37. O cloruro de prata é un sal pouco soluble. a) Establece o equilibrio que se orixina entre o sólido e os seus ións cando se introduce o sal na auga. b) Indica en qué sentido se despraza o mencionado equilibrio cando se engade á disolución un sal soluble de prata, como por exemplo nitrato de prata. c) ¿Como afecta á solubilidade do cloruro de prata esta adición? Xustifica as túas respostas. (Selectividade COU. Set-91)

Resolución:



b) Cando se engade á disolución un sal soluble de prata, como por exemplo nitrato de prata, este disóciase segundo:



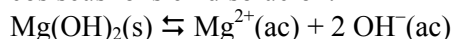
Esta ionización fai que aumente a concentración de Ag^+ e a de NO_3^- . O ión Ag^+ forma parte do equilibrio de solubilidade do cloruro de prata, polo que será o ión común. O aumento da súa concentración fai que o equilibrio se desprace cara á **esquerda** para contrarrestar esta modificación (segundo o principio de Le Chatelier).

c) Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, a solubilidade do cloruro de prata **diminúe**, así a súa solubilidade nestas condicións é menor que na auga pura.

38. O hidróxido de magnesio é un composto pouco soluble en auga. Indica razoadamente ónde será máis soluble: en auga pura ou nunha disolución de cloruro de magnesio. (Selectividade COU. Xuñ-01)*

Resolución:

Posto que o hidróxido de sólido é un composto pouco soluble, en disolución pode presentar un equilibrio do sólido cos seus ións en disolución:



Nunha disolución de cloruro de magnesio, este está ionizado segundo:



* Cuestión dun exercicio de tres cuestións.

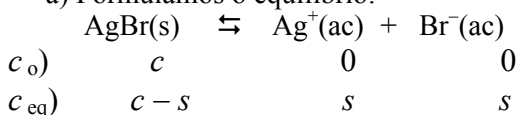
A presenza deste sal aumenta a concentración de ións Mg^{2+} no equilibrio do hidróxido de magnesio, polo que se desprazará cara á esquerda, segundo o principio de Le Chatelier, e a súa solubilidade será menor.

O hidróxido de magnesio é **máis soluble na auga**.

39. O produto de solubilidade do bromuro de prata a 25 °C é de $7,7 \cdot 10^{-13}$. Calcula: a) A solubilidade do bromuro de prata en g/l. b) A solubilidade do bromuro de prata, expresada en g/l, nunha disolución 0,1 M en bromuro de sodio. (Selectividade COU. Set-95)

Resolución:

a) Formulamos o equilibrio:



A partir da expresión do produto de solubilidade calculamos a solubilidade:

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Br^-]$$

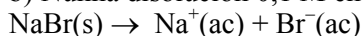
$$K_s = s \cdot s = s^2$$

$$7,7 \cdot 10^{-13} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

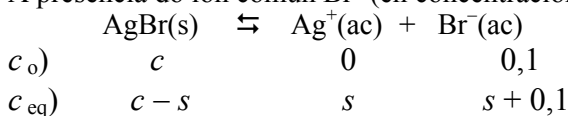
$$M_r(AgBr) = 108 + 80 = 188$$

$$s = 8,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{1} \cdot \frac{188 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

b) Nunha disolución 0,1 M en bromuro de sodio, este disóciase totalmente en ións por ser un sal soluble:



A presenza do ión común Br^- (en concentración 0,1 M) fai diminuír a solubilidade do bromuro de prata :



$$K_s = [Ag^+] \cdot [Br^-]$$

$$K_s = s \cdot (s + 0,1)$$

Como agora a solubilidade é menor que na auga ($8,9 \cdot 10^{-7}$ mol/l), podemos facer a aproximación:

$$s + 0,1 = 0,1$$

$$7,7 \cdot 10^{-13} = s \cdot (0,1)$$

$$s = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$s = 7,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{1} \cdot \frac{188 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/l}$$

40. Dispoñemos dunha disolución saturada de AgCl en equilibrio cunha certa cantidade de AgCl(s). Indica, razoadamente, qué sucedería se a esta disolución se lle realizan as seguintes operacións: a) Agregarlle 2 gramos de NaCl. b) Agregarlle 10 cm³ de auga. c) Evaporar 100 cm³ de auga da disolución. (Selectividade COU. Xuñ-97)

Resolución:

Se dispoñemos dunha disolución saturada de AgCl en equilibrio cunha certa cantidade de AgCl(s), temos un equilibrio de solubilidade:



a) Se a unha disolución saturada de cloruro de prata lle engadise cloruro de sodio, como este se disocia segundo: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$, estaríamos aumentando a concentración de Na^+ e a de Cl^- . O ión cloruro tamén está presente no equilibrio de solubilidade do cloruro de prata, polo que será un ión común. O

aumento da súa concentración faría que o equilibrio se desprazase cara á esquerda para opoñerse á modificación, co que diminuiría a solubilidade e se formaría un **precipitado de cloruro de prata**.

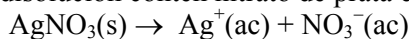
b) Se a unha disolución saturada de cloruro de prata lle agregasemos 10 cm³ de auga a concentración dos ións procedentes da ionización do sal diminuiría. Para contrarrestar a modificación, o equilibrio desprazaríase cara á dereita ata que as concentracións dos ións en disolución fose a mesma que antes de engadir a auga, co que **se disolvería máis sólido**,

c) Se se evaporasen 100 cm³ de auga da disolución de cloruro de prata, a concentración dos ións procedentes da ionización do sal aumentaría. Para contrarrestar a modificación, o equilibrio desprazaríase cara á esquerda ata que as concentracións dos ións en disolución fose a mesma que antes de evaporar a auga, co que **aumentaría a cantidade de sólido**.

41. O cloruro de prata e o cloruro de chumbo(II) son insolubles. A 25 °C, a unha disolución que contén 1,0 g/l de nitrato de prata e 0,010 g/l de nitrato de chumbo(II), engádeselle, gota a gota e axitando, unha disolución diluída de cloruro de sodio ata que empeza a precipitación. Despois de consultar a táboa 5-2, fai os cálculos necesarios e razo a cal será a natureza do primeiro precipitado obtido.

Resolución:

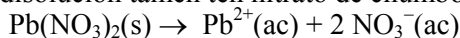
A disolución contén nitrato de prata en concentración 1,0 g/l, que por ser un sal soluble estará totalmente ionizado:



$$M_r(\text{AgNO}_3) = 170$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \text{ g AgNO}_3}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{170 \text{ g AgNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

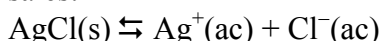
A disolución tamén ten nitrato de chumbo(II) en concentración 0,010 g/l, é un sal soluble totalmente ionizado:



$$M_r(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,010 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2}{331 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}^{2+}}{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Consultamos os valores dos K_s dos sales insolubles que se poden formar, cloruro de prata e cloruro de chumbo(II), e deles podemos obter a concentración do ión engadido (Cl^-) que fai precipitar a cada un dos sales:

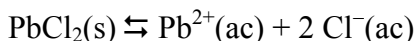


$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$1,7 \cdot 10^{-10} = 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{Valor máximo da disolución saturada de AgCl.}$$

Cando $[\text{Cl}^-] > 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ comeza a precipitar o cloruro de prata.



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

$$1,6 \cdot 10^{-5} = 3,0 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-5}}} = 0,73 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{Valor máximo da disolución saturada de PbCl}_2.$$

Cando $[\text{Cl}^-] > 0,73 \text{ mol/l}$ comeza a precipitar o cloruro de chumbo(II).

A concentración de ións cloruro increméntase pouco a pouco, alcanzando antes o valor que fai precipitar ao cloruro de prata (menor concentración), polo que o sal que precipita en primeiro lugar é o **cloruro de prata**.

42. Unha disolución contén catións Pb^{2+} , Ba^{2+} e Fe^{2+} . Ao engadir cloruro de sodio en disolución acuosa obtense un precipitado branco (A) que se filtra a continuación. Á disolución filtrada engádeselle sulfuro de sodio en disolución acuosa, obténdose un precipitado (B). Filtrase. Á disolución filtrada final engádeselle sulfato de sodio e obtense un precipitado branco (C). Indica, de forma razoada, que compostos forman os precipitados A, B e C.

Resolución:

Ao engadir cloruro de sodio á disolución, este sal ionízase totalmente: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$, de xeito que estamos engadindo ións cloruro. Os ións cloruro poden unirse os catións que temos en disolución (Pb^{2+} , Ba^{2+} e Fe^{2+}) para formar cloruro de chumbo(II), cloruro de bario ou cloruro de ferro(II). Se consultamos a táboa 7-1, vemos que só é insoluble o cloruro de chumbo(II) que será o precipitado branco A:

Precipitado A = cloruro de chumbo(II)

Ao filtrar eliminamos este precipitado e na disolución só quedan catións Ba^{2+} e Fe^{2+} .

Ao engadir sulfuro de sodio incorporamos á disolución ións sulfuro, xa que este sal soluble ionízase segundo: $Na_2S \rightarrow 2 Na^+ + S^{2-}$. Os ións sulfuro poden combinarse cos catións que temos para formar sulfuro de bario ou sulfuro de ferro(II). Se consultamos a táboa 7-1 vemos que só é insoluble o sulfuro de ferro(II) que será o precipitado B:

Precipitado B = sulfuro de ferro(II)

Se filtramos eliminamos este precipitado e na disolución só temos ións Ba^{2+} .

Ao engadir sulfato de sodio estamos engadindo ións sulfato, que resultan da ionización deste sal soluble: $Na_2SO_4 \rightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$. Os ións sulfato forman cos ións bario un composto insoluble, o sulfato de bario, que será o precipitado branco C:

Precipitado C = sulfato de bario.

43. A solubilidade do cromato de prata [tetraoxocromato(VI) de prata] é 0,00435 g/100 ml. a) Calcula o produto de solubilidade do dito sal. b) Deduce se se formará precipitado cando se mesturan 20 ml de cromato de sodio [tetraoxocromato(VI) de sodio] 0,8 M con 300 ml de nitrato de prata [trioxonitrato(V) de prata] 0,5 M. (Selectividade COU. Set-99)

Resolución:

a) $M_r(Ag_2CrO_4) = 108 \cdot 2 + 52 + 16 \cdot 4 = 332$

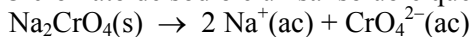
$$s = \frac{0,00435 \text{ g}}{0,11} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{332 \text{ g}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$



$c_o)$	c	0	0
$c_{eq})$	$c - s$	$2s$	s

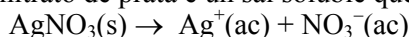
$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 4 \cdot (1,31 \cdot 10^{-4})^3 = 8,99 \cdot 10^{-12}$$

b) O cromato de sodio é un sal soluble que se ioniza totalmente:



$$n^\circ \text{ de moles de } Na_2CrO_4 = n^\circ \text{ de moles de } CrO_4^{2-} = 0,021 \cdot \frac{0,8 \text{ mol}}{11} = 0,016 \text{ mol}$$

O nitrato de prata é un sal soluble que se ioniza totalmente:



$$n^\circ \text{ de moles de } AgNO_3 = n^\circ \text{ de moles de } Ag^+ = 0,31 \cdot \frac{0,5 \text{ mol}}{11} = 0,15 \text{ mol}$$

Supoñendo volumes aditivos, o volume final é $V = 0,02 + 0,3 = 0,32 \text{ l}$

Calculamos a concentración dos ións presentes no equilibrio de solubilidade do cromato de prata:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{0,016 \text{ mol}}{0,321} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,321} = 0,5 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,5^2 \cdot 0,05 = 0,0125$$

Comparando con K_s , vemos que $0,0125 > K_s$, entón **fórmase precipitado** de cromato de prata.

44. A 2 litros dunha disolución que contén 20 g de Sr^{2+} e 2,0 mg de Ba^{2+} , engádeselle progresivamente ácido sulfúrico diluído para conseguir a precipitación fraccionada dos dous ións. Despois de consultar a táboa 5-2, calcula cal será a concentración do primeiro catión que precipita, no intre en que empeza a precipitar o segundo ión.

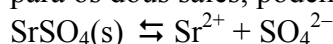
Resolución:

En primeiro lugar, calculamos a concentración dos catións que temos en disolución:

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{20 \text{ g Sr}^{2+}}{21} \cdot \frac{1 \text{ mol Sr}^{2+}}{88 \text{ g Sr}^{2+}} = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,002 \text{ g Ba}^{2+}}{21} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{137 \text{ g Ba}^{2+}} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Ao engadir ácido sulfúrico a unha disolución que contén ións Sr^{2+} e Ba^{2+} , existe a posibilidade de que se formen dous compostos insolubles: o sulfato de bario e o sulfato de estroncio. Se formulamos os equilibrios para os dous sales, podemos obter a concentración de ións sulfato necesaria para que precipite cada sal:

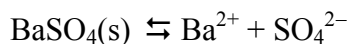


$$K_s = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$2,8 \cdot 10^{-7} = 0,11 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{Valor máximo para a disolución saturada de SrSO}_4.$$

Cando $[\text{SO}_4^{2-}] > 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ comeza a precipitar o sulfato de estroncio.



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \cdot 10^{-10} = 7,3 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{Valor máximo para a disolución saturada de BaSO}_4.$$

Cando $[\text{SO}_4^{2-}] > 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ comeza a precipitar o sulfato de bario.

Como o sulfato de estroncio necesita menos concentración de sulfato para comezar a súa precipitación, os ións Sr^{2+} serán os que precipiten en primeiro lugar e os ións Ba^{2+} os que precipiten en segundo lugar.

Cando comezan a precipitar os ión Ba^{2+} , sabemos que $[\text{SO}_4^{2-}] > 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, entón podemos calcular a concentración dos ións Sr^{2+} que quedan na disolución:

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

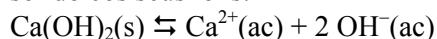
$$2,8 \cdot 10^{-7} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = \mathbf{0,019 \text{ mol/l}}$$

45. O hidróxido de calcio é pouco soluble na auga. Dispoñemos de 100 ml de disolución saturada de hidróxido de calcio en equilibrio con hidróxido de calcio sólido. Indica cómo varía a masa de sólido se se engadise: a) auga, b) unhas gotas de hidróxido de sodio concentrado, c) ácido clorhídrico, d) unhas gotas de disolución concentrada de cloruro de sodio, e) disolución de cloruro de calcio concentrada.

Resolución:

Imos contestar ás cuestións aplicando o principio de Le Chatelier ao equilibrio de solubilidade do hidróxido de calcio sólido cos seus ións:



- a) Se engadimos auga a concentración dos ións diminúe e o equilibrio desprazarase cara á dereita. Entón, a cantidade de sólido **diminúe**.
- b) Se engadimos hidróxido de sodio concentrado, este ionízase: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, aumenta a concentración de ións OH^- no equilibrio do hidróxido de calcio, que se desprazará cara á esquerda. Polo tanto, **aumenta** a cantidade de sólido. É o efecto do ión común.
- c) Se se engade ácido clorhídrico, engádense ións H^+ que proceden da ionización do ácido: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Os ións H^+ reaccionarán con ións OH^- para producir auga ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), polo que diminúe a concentración de ións OH^- , o que fai que o equilibrio se desprace cara á dereita. Así, a cantidade de sólido **diminúe**.
- d) Se se engaden unhas gotas de disolución concentrada de cloruro de sodio a cantidade de sólido **non varía** porque os ións procedentes deste sal (Na^+ e Cl^-) non afectan ao equilibrio de solubilidade do hidróxido de calcio.
- e) Se se engade unha disolución de cloruro de calcio concentrada, estamos engadindo un ión común, o Ca^{2+} , que procede da ionización deste sal: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$. Neste caso a concentración de ións Ca^{2+} aumenta e o equilibrio de solubilidade do hidróxido de calcio desprazarase cara á esquerda (efecto do ión común). A cantidade de sólido **aumenta**.

46. Deséxase recuperar a prata contida nun litro de disolución 0,1 M de Ag^+ mediante a adición de ácido clorhídrico e a precipitación desta como cloruro de prata (sal pouco soluble cun $K_{ps} = 10^{-10}$). Indica o procedemento que se debe seguir para a precipitación e separación do sal insoluble formado, describindo o material empregado. Admitindo que toda a prata se retira da disolución, ¿cal sería a cantidade teórica de cloruro de prata que poderías obter? (Selectividade COU. Set-91)

Resolución:

Temos un litro de disolución 0,1 M de Ag^+ que queremos precipitar en forma de AgCl . Colocamos a disolución nun vaso de precipitados e engadímolle ácido clorhídrico cunha pipeta ata que vexamos que ao engadir ácido xa non se forma precipitado. A continuación podemos separar o precipitado formado mediante unha filtración por gravidade ou mediante unha filtración ao baleiro:

- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do bordo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxéitase cun aro a un soporte, e debaixo del colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha varíña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastrárase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta; e humedécese para que se pegue. Con axuda da varíña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastrárase cun pouco de auga. Rematamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Se toda a prata se retirase da disolución, teríamos tantos moles de AgCl como de Ag^+ había na disolución, polo tanto:

$$M_r(\text{AgCl}) = 108 + 36 = 144$$

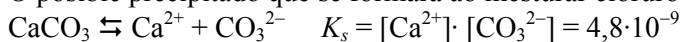
$$\frac{0,1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{1 \text{ mol Ag}^+} \cdot \frac{144 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = \mathbf{14,4 \text{ g AgCl}}$$

47. Mestúranse 50 ml de disolución de cloruro de calcio 0,2 M con 50 ml de disolución de carbonato de sodio 0,4 M. Xustifique a formación dun precipitado se K_{ps} para o carbonato de calcio vale

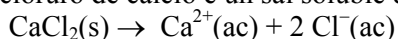
4,8·10⁻⁹. Describe as operacións que se deben realizar para a separación do precipitado, así como o material que empregarías. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

O posible precipitado que se formará ao mesturar cloruro de calcio con carbonato de sodio será carbonato de calcio:

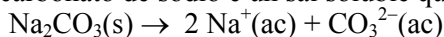


O cloruro de calcio é un sal soluble que se ioniza totalmente liberando ións Ca²⁺:



$$n^\circ \text{ de moles de CaCl}_2 = n^\circ \text{ de moles de Ca}^{2+} = 0,05 \text{ L} \cdot \frac{0,2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,010 \text{ mol Ca}^{2+}$$

O carbonato de sodio é un sal soluble que se ioniza totalmente liberando ións CO₃²⁻:



$$n^\circ \text{ de moles de Na}_2\text{CO}_3 = n^\circ \text{ de moles de CO}_3^{2-} = 0,05 \text{ L} \cdot \frac{0,4 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,020 \text{ mol CO}_3^{2-}$$

Supoñendo volumes aditivos, o volume final é $V = 0,05 + 0,05 = 0,10 \text{ L}$

Calculamos a concentración dos ións presentes no equilibrio de solubilidade do sal insoluble:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,010 \text{ mol}}{0,10 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,020 \text{ mol}}{0,10 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02$$

Comparando con K_s , vemos que $0,02 > K_s$, entón **fórmase precipitado** de carbonato de calcio.

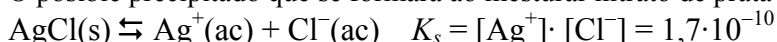
Para separar o precipitado pódese facer unha filtración por gravidade ou unha filtración ao baleiro:

- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxéitase cun aro ao soporte e debaixo colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha variña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do Buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta. Humedécese para que se pegue e con axuda da variña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

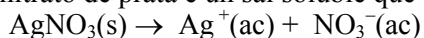
48. Indica se se formará ou non precipitado ao engadir a 1 litro de disolución 0,1 M de AgNO₃, un litro de disolución 0,1 M de HCl. $K_{s\text{AgCl}}(25^\circ\text{C}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$. No caso de que se formase precipitado, ¿como o separarías no laboratorio do resto da disolución? Descríbeo detalladamente, nomeando e debuxando o material empregado. (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:

O posible precipitado que se formará ao mesturar nitrato de prata con ácido clorhídrico será de cloruro de prata:

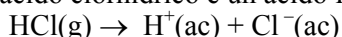


O nitrato de prata é un sal soluble que en disolución se ioniza totalmente liberando ións Ag⁺:



$$n^\circ \text{ de moles de AgNO}_3 = n^\circ \text{ de moles de Ag}^{+} = 1 \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol Ag}^{+}$$

O ácido clorhídrico é un ácido forte que en disolución se ioniza totalmente liberando ións Cl⁻:



$$\text{n}^\circ \text{ de moles de HCl} = \text{n}^\circ \text{ de moles de Cl}^- = 1 \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol Cl}^-$$

Supoñendo volumes aditivos, o volume final é $V = 1 + 1 = 2 \text{ L}$

Calculamos a concentración dos ións presentes no equilibrio de solubilidade do sal insoluble:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Comparando con K_s , vemos que $2,5 \cdot 10^{-3} > K_s$, entón **fórmase precipitado** de cloruro de prata.

Para separar o precipitado pódese facer unha filtración por gravidade ou unha filtración ao baleiro:

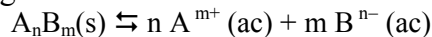
- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxéitase cun aro ao soporte e debaixo colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha varíña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do Buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta. Humedécese para que se pegue e con axuda da varíña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Esquema 5-2 + Esquema 5-1

49. Define a constante do produto de solubilidade e xustifica a disolución de: a) un precipitado de hidróxido de magnesio por adición de ácido clorhídrico; b) un precipitado de carbonato de calcio por adición de ácido nítrico diluído; c) un precipitado de cloruro de prata por adición de amoníaco acuoso. (Selectividade COU. Xuñ-92)

Resolución:

Se non hai ningún sal totalmente insoluble, sempre existirá unha pequena parte de sal disolto que se encontra totalmente ionizado e en equilibrio co sal sólido que continúa sen disolver. Representando o sal insoluble como $A_n B_m$, o equilibrio establecido entre o sal e os seus ións en disolución pódese expresar segundo:



A constante para este equilibrio virá expresada en función da concentración dos ións en disolución. Recibe o nome de produto de solubilidade, K_s ou K_{ps} :

$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

a) Un precipitado de hidróxido de magnesio estará en equilibrio cos seus ións en disolución:

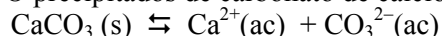


Este precipitado disólvese mediante a adición de ácido clorhídrico porque o ácido libera ións H^+ :



Os ións H^+ que proceden do ácido combinaranse cos ións OH^- para formar auga. A concentración de ións OH^- presente no equilibrio de solubilidade do hidróxido de magnesio diminúe e o equilibrio desprázase cara á dereita ata que todo o precipitado se disolve.

b) O precipitados de carbonato de calcio estará en equilibrio cos seus ións en disolución:



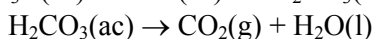
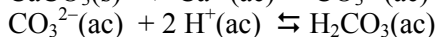
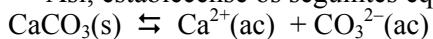
O ácido nítrico ionízase liberando ións H⁺:



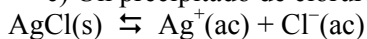
Ao engadir ácido nítrico ao precipitado de carbonato de calcio os seus ións H⁺ combínanse cos anións carbonato para formar ácido carbónico, desprazando o equilibrio cara á dereita. Ademais, o ácido carbónico é inestable e descomponse segundo: $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Como o CO₂ é un gas, escaparase do recipiente e favorecerá o desprazamento do equilibrio cara á dereita por diminución da concentración do ión carbonato.

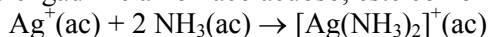
Así, establécense os seguintes equilibrios simultáneos e desprazados cara á dereita:



c) Un precipitado de cloruro de prata estará en equilibrio cos seus ións en disolución:



Ao engadirle amoníaco acuoso, este combinarase co ión Ag⁺ para formar un ión complexo que queda en disolución:

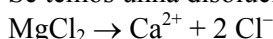


Como resultado, a concentración de ión Ag⁺ diminúe, o equilibrio de solubilidade do cloruro de prata desprázase cara á dereita e o precipitado disólvese.

50. Cando a unha disolución acuosa de cloruro de magnesio se lle engade outra de hidróxido de sodio, fórmase un precipitado branco. A continuación, se se lle engade unha disolución de ácido clorhídrico, o precipitado disólvese. Explica estes feitos, escribindo as reaccións correspondentes a ambos procesos. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

Se temos unha disolución de cloruro de magnesio, teremos ións Cl⁻ e ións Mg²⁺:



Se lle engadimos a esta disolución outra de hidróxido de sodio, estamos engadindo ións OH⁻ e ións Na⁺:



Con estes ións pódense formar os sales: NaCl e Mg(OH)₂. Destes dous sales só é insoluble o hidróxido de magnesio, entón o precipitado branco formado é **hidróxido de magnesio**.

O precipitado de hidróxido de magnesio estará en equilibrio cos seus ións en disolución:



Este precipitado disólvese mediante a adición de ácido clorhídrico porque o ácido libera ións H⁺:



Os ións H⁺ que proceden do ácido combinaranse cos ións OH⁻ para formar auga. A concentración de ións OH⁻ presente no equilibrio de solubilidade do hidróxido de magnesio diminúe e o equilibrio desprázase cara á dereita ata que todo o precipitado se dissolve.

51. ¿Para que serve un funil buchner? ¿E un matraz kitasato? Fai un esquema da montaxe para a utilización de ambos. (Selectividade COU. Xuñ-95)

Resolución:

Un funil buchner serve para facer filtracións ao baleiro e un matraz kitasato tamén. Para a súa utilización, colócase o funil buchner unido ao matraz kitasato a través dun tapón de goma furado, e conéctase o kitasato a unha bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior á mesma.

Esquema 5-1

52. ¿Que precipitado se forma ao mesturar unha disolución de dicloruro de calcio a 50 °C cunha disolución de trioxocarbonato(IV) de sodio (carbonato de sodio) moi concentrada e en exceso? Escribe a reacción que ten lugar. Describe o procedemento para illar no laboratorio o precipitado

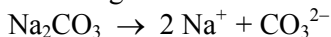
da súa disolución de orixe. Debuxa e nomea o material empregado. ¿Como se podería disolver o precipitado? Razóao. (Selectividade COU. Xuñ-97 e Xuñ-99)

Resolución:

Se temos unha disolución de cloruro de calcio, teremos ións Cl^- e ións Ca^{2+} :

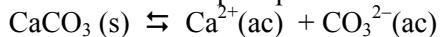


Se lle engadimos a esta disolución outra de carbonato de sodio, estamos engadindo ións CO_3^{2-} e ións Na^+ :

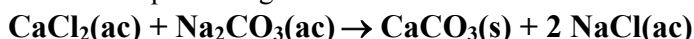


Con estes ións pódense formar os sales: NaCl e CaCO_3 . Destes dous sales só é insoluble o carbonato de calcio, entón o precipitado formado é **carbonato de calcio**.

Cando se forma este precipitado temos o equilibrio:



A reacción que ten lugar será:



Para illar no laboratorio o precipitado pódese facer unha filtración por gravidade ou unha filtración ao baleiro:

- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxéitase cun aro ao soporte e debaixo colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha varriña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do Buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta. Humedécese para que se pegue e con axuda da varriña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Esquema 5-2 + Esquema 5-1

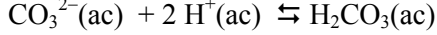
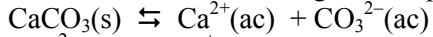
Para disolver o precipitado de carbonato de calcio podemos engadir ácido nítrico diluído que se ioniza liberando ións H^+ :



Os ións H^+ combínanse cos anións carbonato para formar ácido carbónico, desprazando o equilibrio de solubilidade do carbonato de calcio cara á dereita. Ademais, o ácido carbónico é inestable e descomponse segundo: $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Como o CO_2 é un gas, escapárase do recipiente e favorecerá o desprazamento do equilibrio cara á dereita por diminución da concentración do ión carbonato.

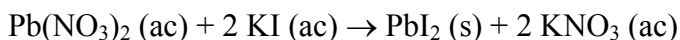
Así, establécense os seguintes equilibrios simultáneos e desprazados cara á dereita:



53. Describe unha reacción de precipitación que teñas realizado no laboratorio. Fai un esquema do material e explica o modo de utilizalo. Escribe a reacción que se produce. ¿Como calcularías o rendemento desta? (Selectividade COU. Xuñ-00)

Resolución:

No laboratorio fíxose a precipitación do ioduro de chumbo, composto insoluble que se obtivo ao mesturar unha disolución de KI con outra de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ segundo a reacción:



Para facer a reacción cóllese cunha probeta a disolución KI e deposítase nun vaso de precipitados. Coa probeta limpa cóllese a disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ que se mestura coa anterior no vaso de precipitados. Cando xa se obtivo o precipitado separase mediante unha filtración por gravidade ou mediante unha filtración ao baleiro.

- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxeitase cun aro ao soporte e debaixo colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha varíña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do Buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior á mesma. Humedécese para que se pegue e con axuda da varíña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Esquema 5-2 + Esquema 5-1

Para calcular o rendemento desta precipitación debemos separar do filtro o precipitado obtido e pesalo (despois de deixalo secar). A partir dos volumes e concentracións das disolucións mesturadas podemos coñecer a cantidade teórica de PbI_2 que se debería obter, supoñendo que precipitase todo. O rendemento será:

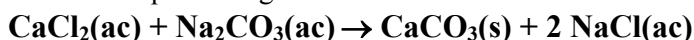
$$\% \text{rendemento} = \frac{\text{cantidade obtida}}{\text{cantidade teórica}} \cdot 100$$

54. Explica detalladamente cómo obterías no laboratorio un precipitado de carbonato de calcio [trioxocarbonato(IV) de calcio] a partir de dicloruro de calcio e de carbonato de sodio [trioxocarbonato(IV) de sodio]. Escribe a ecuación da reacción que ten lugar. Describe o material utilizado. ¿Como se calcularía o rendemento do proceso? (Selectividade COU. Set-02)

Resolución:

Para obter un precipitado de carbonato de calcio no laboratorio, temos que coller cunha **probeta** unha cantidade coñecida de disolución de carbonato de sodio e botala nun **vaso de precipitados**. A continuación, engadímolse disolución de cloruro de calcio: ata que non se observe aparición de máis precipitado, ou ben, a cantidade estequiométrica necesaria para que se complete a reacción.

A reacción que ten lugar será:



Xa obtido o precipitado, hai que illalo, por exemplo cunha filtración por gravidade: preparamos un **papel de filtro** e colocámolo nun **funil** de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxeitase cun **aro** ao **soporte** e debaixo colocamos un **vaso de precipitados**. Con axuda dunha **varíña de vidro**, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Para calcular o rendemento desta precipitación debemos separar do filtro o precipitado obtido (xa seco) e pesalo. A partir dos volumes e concentracións das disolucións mesturadas podemos coñecer a cantidade teórica de CaCO_3 que se debería obter, supoñendo que precipitase todo. O rendemento será:

$$\% \text{rendemento} = \frac{\text{cantidade obtida}}{\text{cantidade teórica}} \cdot 100$$

PROBLEMAS E CUESTIÓ NS DE SELECTIVIDADE

- **¿Para que serve un funil buchner? ¿E un matraz kitasato? Fai un esquema de montaxe para a súa utilización. ¿En que se diferencia o matraz kitasato do matraz erlenmeyer? (Xuñ-96)**

Resolución:

Un funil buchner serve para facer filtracións ao baleiro e un matraz kitasato tamén. Para a súa utilización, colócase o funil buchner unido ao matraz kitasato a través dun tapón de goma furado, e conéctase o kitasato a unha bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta.

Esquema 5-1

O matraz kitasato diferénciase do erlenmeyer en que o kitasato ten unha saída lateral que non ten o erlenmeyer.

- **Para o sistema en equilibrio: $\text{Xe(g)} + 2 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_4(\text{g})$, $\Delta H = -218 \text{ kJ}$. Indica razoadamente qué efecto terá sobre a porcentaxe de conversión de Xe(g) en $\text{XeF}_4(\text{g})$:**
 - a) Aumentar o volume do recipiente.**
 - b) Engadir $\text{F}_2(\text{g})$.**
 - c) Diminuír a temperatura do sistema.**
 - d) Comprimir o sistema. (Set-96)**

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Segundo este principio:

a) Se se aumenta o volume do recipiente, a presión total diminúe. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde aumenta a presión, polo tanto, cara a onde hai maior número de moles de gas, neste caso, cara á esquerda. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **diminúe** (hai menos Xe convertido en XeF_4).

b) Se se engade fluor, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde consume fluor, entón cara á dereita. Ao desprazarse o equilibrio cara á dereita, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **aumenta** (hai máis Xe convertido en XeF_4).

c) Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á dereita neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á dereita, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **aumenta**.

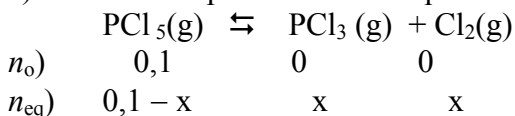
d) Se se comprime o sistema, aumenta a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, cara á esquerda neste caso. Ao desprazarse o equilibrio cara á esquerda, a porcentaxe de conversión de Xe en XeF_4 **aumenta**.

- **Nun matraz dun litro introdúcense 0,1 mol de $\text{PCl}_5(\text{g})$ e quéntanse a 250 °C. Unha vez acadado o equilibrio, o grao de disociación do $\text{PCl}_5(\text{g})$ en $\text{PCl}_3(\text{g})$ e $\text{Cl}_2(\text{g})$ é 0,48. Calcula:**
 - a) O número de moles de cada compoñente no equilibrio.**
 - b) A presión no interior do matraz.**

c) O valor de K_c . (Xuñ-97)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio:



A cantidade dissociada é x , que podemos calcular a partir do grao de disociación:

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles dissociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}}$$

$$0,48 = \frac{x}{0,1}$$

$$x = 0,048 \text{ mol}$$

Obtemos os moles de cada compoñente no equilibrio:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = x = \mathbf{0,048 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,1 - x = 0,1 - 0,048 = \mathbf{0,052 \text{ mol}}$$

b) No equilibrio temos tres gases, PCl_5 , PCl_3 e Cl_2 , responsables da presión. Calculamos o número total de moles de gas para determinar a presión:

$$T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$$

$$n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = 0,052 + 0,048 + 0,048 = 0,148 \text{ mol de gas}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

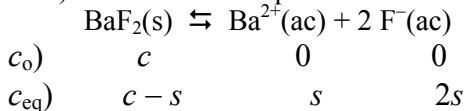
$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,148 \cdot 0,082 \cdot 523}{1} = \mathbf{6,3 \text{ atm}}$$

$$c) K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,048 \cdot 0,048}{0,052} = \mathbf{0,044}$$

- A 25 °C o produto de solubilidade dunha disolución acuosa saturada de difluoruro de bario vale $2,4 \cdot 10^{-5}$. Calcula: a) A solubilidade do sal, expresada en g/l. b) A solubilidade do sal, nunha disolución 0,1 M de dicloruro de bario á mesma temperatura, expresada en g/l. (Xuñ-97)

Resolución:

a) Formulamos o equilibrio de solubilidade para o BaF_2 :



Formulando a expresión do produto de solubilidade, a única incógnita é a solubilidade:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

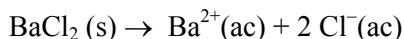
$$K_s = 4s^3 \Rightarrow 2,4 \cdot 10^{-5} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{4}}$$

$$s = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

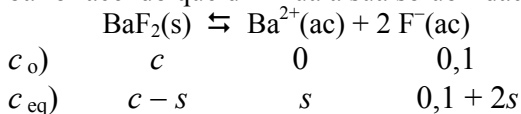
$$M_r(\text{BaF}_2) = 137 + 19 \cdot 2 = 175$$

$$s = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{1} \cdot \frac{175 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \mathbf{3,15 \text{ g/l}}$$

b) Nunha disolución 0,1 M de BaCl_2 temos este sal soluble totalmente dissociado en ións:



A concentración de ións Ba^{2+} (ión común co difluoruro de bario) procedentes do dicloruro de bario é a mesma que a concentración do dito sal, 0,1 M. A presenza destes ións modificará o equilibrio de solubilidade do difluoruro de bario facendo que diminúa a súa solubilidade:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = s \cdot (0,1 + 2s)^2$$

Se a solubilidade aínda é menor que na auga ($1,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l), pódese facer a aproximación: $0,1 + 2s = 0,1$

$$K_s = s \cdot (0,1)^2$$

$$2,4 \cdot 10^{-5} = 0,01 \cdot s \Rightarrow s = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

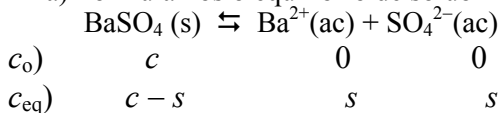
$$M_r(\text{BaF}_2) = 137 + 19 \cdot 2 = 175$$

$$s = 2,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{175 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \mathbf{0,42 \text{ g/l}}$$

- O produto de solubilidade do tetraoxosulfato(VI) de bario [sulfato de bario] é de $1,4 \cdot 10^{-9}$. Calcula cuántos gramos deste sal se disolverán: a) en 200 ml de auga pura; b) en 200 ml dunha disolución 0,1 M de tetraoxosulfato(VI) de sodio [sulfato de sodio]. Razona os resultados. (Set-97)

Resolución:

a) Formulamos o equilibrio de solubilidade para o BaSO_4 :



Formulando a expresión do produto de solubilidade, a única incógnita é a solubilidade:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

$$K_s = s^2 \Rightarrow 1,4 \cdot 10^{-9} = s^2$$

$$s = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$M_r(\text{BaSO}_4) = 137 + 32 + 16 \cdot 4 = 233$$

$$s = 3,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{233 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

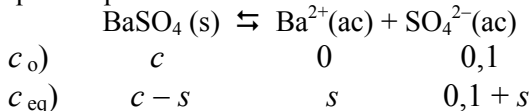
Coñecida a solubilidade en g/l podemos calcular a cantidade de sulfato de bario que se pode disolver en 200 ml de auga (0,2 litros):

$$8,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,2 \text{ L} = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

b) Nunha disolución 0,1 M de Na_2SO_4 temos este sal soluble totalmente dissociado en ións:



A concentración de ións SO_4^{2-} (ión común co sulfato de bario) procedentes do sulfato de sodio é a mesma que a concentración do dito sal, 0,1 M. A presenza destes ións modificará o equilibrio de solubilidade do sulfato de bario, o que fai que diminúa a súa solubilidade:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot (0,1 + s)$$

Se a solubilidade aínda é menor que na auga ($3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/l), pódese facer a aproximación: $0,1 + s = 0,1$

$$K_s = s \cdot 0,1$$

$$1,4 \cdot 10^{-9} = 0,1 \cdot s \Rightarrow s = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$M_r(\text{BaSO}_4) = 137 + 32 + 16 \cdot 4 = 233$$

$$s = 1,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{233 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$$

Coñecida a solubilidade en g/l podemos calcular a cantidade de sulfato de bario que se pode disolver nos 200 ml da disolución:

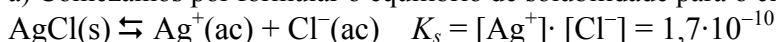
$$3,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,2 \text{ L} = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ g}$$

Obsérvase como a presenza dun ión común fai que diminúa a solubilidade.

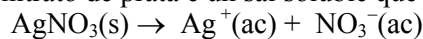
- Sabendo que o produto de solubilidade do AgCl é $1,7 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. a) Calcula se se formará precipitado cando engadimos a 1 litro de disolución 0,01 M de AgNO₃, medio litro de disolución 0,1 M de NaCl. b) ¿Cal deberá ser a concentración de cloruro de sodio para que non precipite o AgCl? (Xuñ-98)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio de solubilidade para o cloruro de prata:

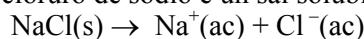


O nitrato de prata é un sal soluble que en disolución se ioniza totalmente liberando ións Ag⁺:



$$\text{n}^\circ \text{ de moles de AgNO}_3 = \text{n}^\circ \text{ de moles de Ag}^+ = 1 \text{ L} \cdot \frac{0,01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol Ag}^+$$

O cloruro de sodio é un sal soluble que en disolución se ioniza totalmente liberando ións Cl⁻:



$$\text{n}^\circ \text{ de moles de NaCl} = \text{n}^\circ \text{ de moles de Cl}^- = 0,5 \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol Cl}^-$$

Supoñendo volumes aditivos, o volume final é $V = 1 + 0,5 = 1,5 \text{ L}$

Calculamos a concentración dos ións presentes no equilibrio de solubilidade do sal insoluble:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,01 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,05 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} = 0,033 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,033 = 2,2 \cdot 10^{-4}$$

Comparando con K_s , vemos que $2,2 \cdot 10^{-4} > K_s$, entón **fórmase precipitado** de cloruro de prata.

b) Para que non precipite AgCl o produto das concentracións dos dous ións debe ser igual ao produto de solubilidade:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

Se a concentración de Ag⁺ é $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ na disolución final, podemos calcular a concentración de ións cloruro necesaria para que non se forme precipitado:

$$6,7 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Calculamos os moles de ións cloruro que hai nos 1,5 litros da disolución que serán os que había no medio litro do cloruro de sodio de partida:

$$\frac{2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot 1,5 \text{ L} = 3,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol NaCl}$$

Así coñecemos a concentración da disolución de NaCl mesturada, necesaria para que non houbera precipitado:

$$[\text{NaCl}] = \frac{3,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

- ¿Para que se emprega no laboratorio un matraz kitasato? Fai un esquema dunha montaxe no que se demostre a súa utilización. Nomea tamén o resto dos elementos nesa montaxe. (Xuñ-98)

Resolución:

O matraz kitasato emprégase para facer filtracións ao baleiro. Para a súa utilización, colócase o matraz kitasato unido a un funil buchner a través dun tapón de goma furado, e conéctase o kitasato a unha bomba de baleirado. Sobre o buchner ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta.

Esquema 5-1

- **Na reacción de formación do amoníaco: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ $\Delta H = -46$ kJ/mol. Explica razoadamente en qué sentido se desprazará a reacción:**
 - Ao aumentar a temperatura.**
 - Ao aumentar presión.**
 - Ao diminuír a concentración de amoníaco. (Xuñ-98)**

Resolución:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Segundo este principio:

a) Ao aumentar a temperatura exterior, o equilibrio desprazase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, é dicir, no sentido endotérmico ou **cara á esquerda** neste caso.

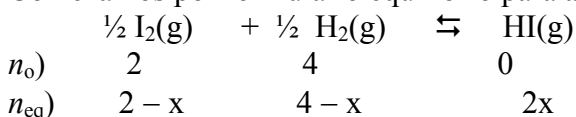
b) Ao aumentar a presión, o equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas ou **cara á dereita** neste caso.

c) Ao diminuír a concentración de NH_3 o equilibrio desprázase no sentido no que contrarreste esta modificación, polo tanto, no sentido no que produce máis NH_3 , é dicir, desprázase **cara á dereita**.

- **Calcula os valores de K_c e K_p a 250 °C na reacción de formación do ioduro de hidróxeno, sabendo que partimos de dous moles de I_2 e catro moles de H_2 , obtendo tres moles de ioduro de hidróxeno. O volume do recipiente de reacción é de dez litros. (Set-99)**

Resolución:

Comezamos por formular o equilibrio para a formación dun mol de HI a partir das cantidades de partida:



Sabemos que no equilibrio temos 3 moles de ioduro de hidróxeno, entón calculamos o valor de x:

$$2x = 3$$

$$x = 1,5 \text{ mol}$$

Tendo en conta que o valor de x e que o volume do recipiente é 10 litros, calculamos as concentracións no equilibrio:

$$[HI] = \frac{3 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,3 \text{ mol/l}$$

$$[I_2] = \frac{(2 - x) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \frac{2 - 1,5}{10} = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$[H_2] = \frac{(4 - x) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \frac{4 - 1,5}{10} = 0,25 \text{ mol/l}$$

Agora xa podemos calcular a constante K_c :

$$K_c = \frac{[HI]}{[I_2]^{1/2} \cdot [H_2]^{1/2}} = \frac{0,3}{0,05^{1/2} \cdot 0,25^{1/2}} = 2,7$$

Observando a relación entre K_p e K_c :

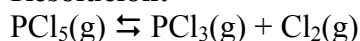
$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Vemos que como hai o mesmo número de moles nos reactivos que nos produtos, a variación do número de moles de gas, Δn , é cero, e como consecuencia:

$$K_p = K_c = 2,7$$

- **A constante de equilibrio da reacción que se indica vale 0,022 a 200 °C e 34,2 a 500 °C. $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. a) Indica se o PCl_5 é máis estable, é dicir, se se descompón máis ou menos, a temperatura alta ou a temperatura baixa. b) ¿A reacción de descomposición do PCl_5 é endotérmica ou exotérmica? c) ¿Corresponderá maior ou menor enerxía de activación á descomposición ou á formación de PCl_5 ? Razoa as contestacións. (Xuñ-00)**

Resolución:



a) Observamos os valores da constante de equilibrio a diferentes temperaturas:

$$\text{A } 200 \text{ °C } K_1 = 0,022$$

$$\text{A } 500 \text{ °C } K_2 = 34,2$$

Vemos que cando aumenta a temperatura tamén o fai a constante de equilibrio, é dicir, o equilibrio desprázase cara a dereita polo aumento da temperatura.

Segundo esto ao aumentar a temperatura aumenta a cantidade de produtos e diminúe a de reactivos, entón o PCl_5 descomponse máis a temperaturas altas. O PCl_5 é **máis estable a temperaturas baixas**.

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación.

Se se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio tende a contrarrestar variación diminuíndo esa temperatura, polo tanto desprázase cara a onde absorbe calor. Como neste caso o aumento de temperatura fai que se desprace cara á dereita, podemos concluír que a reacción de descomposición do PCl_5 é **endotérmica**.

Tamén poderíamos razoar tendo en conta a ecuación de Van't Hoff, que permite calcular variacións da constante de equilibrio (K_p) coa temperatura absoluta, supoñendo que o valor de ΔH non varía coa temperatura (esto é certo para pequenos intervalos de temperatura). Así, se K_1 é a constante de equilibrio á temperatura T_1 , e K_2 a constante á temperatura T_2 , a ecuación de Van't Hoff será:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Neste caso:

$$\ln \frac{0,022}{34,2} = -\frac{\Delta H^\circ}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{773} \right)$$

$$\Delta H = 74,4 \text{ kJ} > 0$$

A reacción é **endotérmica**.

c) Sabemos que hai unha relación entre a enerxía de activación da reacción directa, neste caso a descomposición do PCl_5 , e a enerxía da reacción inversa, neste caso a formación do PCl_5 :

$$E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa}) = \Delta H$$

$$E_a(\text{descomposición}) - E_a(\text{formación}) = \Delta H$$

Como $\Delta H > 0$ podemos concluír que:

$$E_a(\text{descomposición}) > E_a(\text{formación})$$

- Debuxa, esquematicamente, un funil Buchner, un matraz kitasato, un matraz erlenmeyer e un matraz aforado. Explica para qué serve cada un deles. Dous deles acóplanse para poder empregarse nunha operación de laboratorio. Di cáles e en qué operación. Debuxa o esquema correspondente. (Xuñ-00)

Resolución:

- Funil buchner: serve para facer filtracións ao baleiro.
- Matraz kitasato: serve para facer filtracións ao baleiro.
- Matraz erlenmeyer: serve para realizar reaccións nel.
- Matraz aforado: serve para preparar disolucións.

Esquema 5-3

O **funil buchner** e o **matraz kitasato** acóplanse para facer **filtracións ao baleiro**. Para a súa utilización, colócase o funil buchner unido ao matraz kitasato a través dun tapón de goma furado, e conéctase o kitasato a unha bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta.

Esquema 5-1

- Tense unha disolución acuosa de tetraoxocromato(VI) de potasio [cromato de potasio] e de cloruro de sodio, a unhas concentracións de 0,1 mol/l e 0,05 mol/l, respectivamente. Engádesse unha disolución de trioxonitrato(V) de prata [nitrato de prata]. Supoñendo que o volume non varía: a) Determina, mediante os cálculos pertinentes, cál dos dous sales de prata precipitará en primeiro lugar. b) Calcula a concentración do anión do sal máis soluble ao comezar a precipitar o sal que precipita en segundo lugar. Datos: Constantes do produto de solubilidade a 25 °C do cromato de prata e do cloruro de prata, respectivamente: $2,0 \cdot 10^{-12}$ e $1,7 \cdot 10^{-10}$. (Xuñ-00)

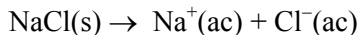
Resolución:

a) O cromato de potasio é un sal soluble que se ioniza totalmente:



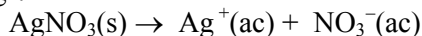
$$[\text{K}_2\text{CrO}_4] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l}$$

O cloruro de sodio é un sal soluble que se ioniza totalmente:



$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ mol/l}$$

Engádesse nitrato de prata. O nitrato de prata é un sal soluble que en disolución se ioniza totalmente liberando ións Ag^+ :



Estes ións Ag^+ poden formar, cun ión presente na disolución, dous posibles precipitados: Ag_2CrO_4 e AgCl . Formulando o equilibrio de solubilidade e o produto de solubilidade para cada un, podemos determinar a cantidade de ión Ag^+ que faría precipitar a cada sal:

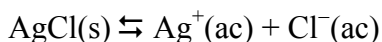


$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$2,0 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot 0,1$$

$$[\text{Ag}^+] = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Precipitará cromato de prata cando: $[\text{Ag}^+] > 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$1,7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot 0,05$$

$$[\text{Ag}^+] = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Precipitará cloruro de prata cando: $[\text{Ag}^+] > 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

Dado que se necesita menor cantidade de Ag^+ para que precipite o AgCl que para o Ag_2CrO_4 , precipitará en primeiro lugar o **cloruro de prata**.

b) O sal máis soluble dos dous é o cloruro de prata (maior produto de solubilidade) e o seu ani3n 3 o Cl⁻. Cando comeza a precipitar o sal que precipita en segundo lugar (cromato de prata) sabemos que [Ag⁺] = 4,5·10⁻⁶ mol/l, ent3n podemos calcular a concentraci3n de i3ns cloruro:

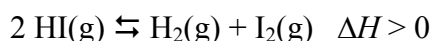
$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$1,7 \cdot 10^{-10} = 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

- **Dado o seguinte equilibrio: 2 HI(g) ⇌ H₂(g) + I₂(g), e tendo en conta que a reacci3n 3 endot3rmica, indica razoadamente c3mo afectar3n ao equilibrio as seguintes modificaci3ns: a) Un aumento de presi3n. b) Unha diminuci3n da temperatura. c) A adici3n de hidr3xeno. d) A adici3n dun catalizador. (Set-00)**

Resoluci3n:



Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica alg3n factor externo (presi3n, temperatura ou concentraci3n), o sistema evoluciona despraz3ndose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificaci3n. Razoando segundo este principio:

a) Un aumento de presi3n total far3a que o equilibrio, que tende a contrarrestar a modificaci3n, se desprazase cara a onde dimin3e a presi3n, polo tanto, cara a onde hai menor n3mero de moles de gas. Como neste caso o n3mero de moles de gas e igual en reactivos que en produtos, un aumento de presi3n **non afectar3a** a este equilibrio.

b) Unha diminuci3n da temperatura exterior far3a que o equilibrio se desprazase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, 3 dicir, no sentido exot3rmico ou **cara 3 esquerda** neste caso.

c) Unha adici3n de hidr3xeno far3a que o equilibrio se desprazase no sentido no que contrarreste esta adici3n, ent3n desprazarase cara a onde consume hidr3xeno: **cara 3 esquerda**.

d) Unha adici3n dun catalizador non altera as condici3ns de equilibrio do proceso, s3 fai que o equilibrio se alcance en menos tempo, ent3n **non afectar3a** ao estado de equilibrio.

- **Nun matraz de 1 litro at3panse, en estado gasoso e a unha temperatura dada, hidr3xeno, bromo e bromuro de hidr3xeno, e en equilibrio correspondente 3 reacci3n: H₂(g) + Br₂(g) ⇌ 2 HBr(g), ΔH = -68 kJ. Indica c3mo afectar3an os seguintes cambios 3 situaci3n de equilibrio e 3 constante de equilibrio: a) un aumento de temperatura; b) un aumento da presi3n parcial do HBr; c) un aumento do volume do recipiente. (Xuñ-01)**

Resoluci3n:

Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica alg3n factor externo (presi3n, temperatura ou concentraci3n), o sistema evoluciona despraz3ndose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificaci3n. Vexamos c3mo afectan os cambios que se citan a este equilibrio e a s3a constante:

a) Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde absorbe calor, tratando de contrarrestar o efecto do quentamento, 3 dicir, no sentido endot3rmico ou **cara 3 esquerda** neste caso. A constante de equilibrio var3a coa temperatura. Neste equilibrio ao aumentar a temperatura a constante de equilibrio **dimin3e**, xa que o novo estado de equilibrio ten maior concentraci3n de reactivos (no denominador da expresi3n da constante) e menor concentraci3n de produtos (no numerador da constante).

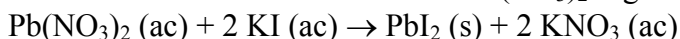
b) Se aumenta a presión parcial de HBr aumenta a súa concentración. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde diminúe a concentración de HBr, polo tanto desprázase **cara á esquerda**. A constante de equilibrio **non varía** coas variacións de presión.

c) Se se aumenta o volume do recipiente, a presión total diminúe. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación efectuada desprazándose cara a onde aumenta a presión, polo tanto, cara a onde hai maior número de moles de gas. Neste equilibrio o número de moles de reactivos é o mesmo que de produtos, polo tanto **non se despraza**. A constante de equilibrio **non varía** co aumento de volume.

- **Describe unha reacción de precipitación que teñas realizado no laboratorio. Debuxa o material e explica o modo de utilizalo. Escribe a reacción que ten lugar. ¿Como calcularías o rendemento? (Xuñ-01)**

Resolución:

No laboratorio fíxose a precipitación do ioduro de chumbo, composto insoluble que se obtivo ao mesturar unha disolución de KI con outra de Pb(NO₃)₂ segundo a reacción:



Para facer a reacción cóllese cunha probeta a disolución KI e depositase nun vaso de precipitados. Coa probeta limpa cóllese a disolución de Pb(NO₃)₂ que se mestura coa anterior no vaso de precipitados. Cando xa se obtivo o precipitado separase mediante unha filtración por gravidade ou mediante unha filtración ao baleiro.

- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxeitase cun aro ao soporte e debaixo colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha varíña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do Buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior á mesma. Humedécese para que se pegue e con axuda da varíña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Esquema 5-2 + Esquema 5-1

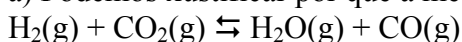
Para calcular o rendemento desta precipitación debemos separar do filtro o precipitado obtido e pesalo (despois de deixalo secar). A partir dos volumes e concentracións das disolucións mesturadas podemos coñecer a cantidade teórica de PbI₂ que se debería obter, supoñendo que precipitase todo. O rendemento será:

$$\% \text{ rendemento} = \frac{\text{cantidade obtida}}{\text{cantidade teórica}} \cdot 100$$

- **A constante de equilibrio para a reacción: H₂(g) + CO₂(g) ⇌ H₂O(g) + CO(g) es K_c = 1,6 a 986 °C. Un recipiente dun litro contén inicialmente unha mestura de 0,2 moles de H₂; 0,3 moles de CO₂; 0,4 moles de auga e 0,4 moles de CO a 986 °C. a) Xustifica por qué esta mestura non está en equilibrio. b) Se os gases reaccionan ata acadar o estado de equilibrio a 986 °C, calcula as concentracións finais. c) Calcula a presión inicial e a presión final da mestura gasosa. (Set-01)**

Resolución:

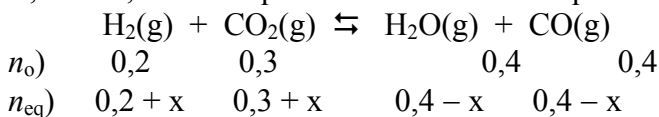
a) Podemos xustificar por qué a mestura non está en equilibrio se calculamos o cociente de reacción:



$$Q = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{\frac{0,4}{1} \cdot \frac{0,4}{1}}{\frac{0,2}{1} \cdot \frac{0,3}{1}} = 2,7$$

Como $K_c = 1,60$, entón $Q > K_c$ e reacción non está en equilibrio.

b) Dado que $Q > K_c$, a reacción transcorrerá no sentido no que diminúa o valor de Q , ata que se iguale con K_c , é dicir, cara á esquerda. Formulamos o equilibrio e resolvemos:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}$$

$$1,6 = \frac{\frac{0,4 - x}{1} \cdot \frac{0,4 - x}{1}}{\frac{0,2 + x}{1} \cdot \frac{0,3 + x}{1}}$$

$$\Rightarrow 1,6 = \frac{(0,4 - x)^2}{(0,2 + x) \cdot (0,3 + x)} \Rightarrow 0,6x^2 + 1,6x - 0,064 = 0$$

Ao resolver esta ecuación de segundo grao, a única solución válida é $x = 0,04$ mol. As concentracións no equilibrio serán:

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = \frac{0,4 - x}{1} = \frac{0,4 - 0,04}{1} = \mathbf{0,36 \text{ mol/l}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{0,2 + x}{1} = \frac{0,2 + 0,04}{1} = \mathbf{0,24 \text{ mol/l}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,3 + x}{1} = \frac{0,3 + 0,04}{1} = \mathbf{0,34 \text{ mol/l}}$$

c) Inicialmente hai 1,3 moles de gas ($0,2 + 0,3 + 0,4 + 0,4$) nun recipiente dun litro. Calculamos a presión inicial, supoñendo que estes gases se comportan como gases ideais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot 1 = 1,3 \cdot 0,082 \cdot 1259$$

$$P = \mathbf{134 \text{ atm}}$$

Cando se acada o equilibrio, hai o mesmo número de moles de gas ($0,36 + 0,36 + 0,24 + 0,34 = 1,3$), entón a presión final será a mesma que a inicial: **134 atm**.

- **Indica razoadamente ónde se disolverá con maior facilidade o cloruro de sodio: a) en auga ou nunha disolución acuosa de cloruro de potasio; b) en auga ou en benceno; c) ¿por que sendo o etanol un composto orgánico é soluble en auga? Xustifícao brevemente. (Set-01).**

Resolución:

a) O cloruro de sodio é un sal soluble que se disolverá ben na auga dando un equilibrio desprazado cara a dereita:
 $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$.

Nunha disolución acuosa de cloruro de potasio hai ións cloruro e ións potasio procedentes da disociación deste sal:
 $\text{KCl}(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$. O ión cloruro está presente no equilibrio de solubilidade do cloruro de sodio e, polo efecto do ión común, diminuíra a solubilidade do cloruro de sodio nesta disolución. Así, o cloruro de sodio disolverase **con máis facilidade na auga** que nunha disolución de cloruro de potasio.

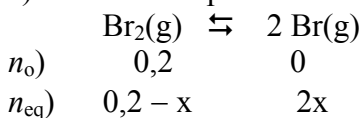
b) O cloruro de sodio é un composto iónico e, como tal, disólvese ben en diolventes polares cos que os ións poden establecer interaccións capaces de esboroar a rede cristalina. A auga é un disolvente polar, polo tanto o cloruro de sodio disólvese ben na **auga**. Pola contra, o cloruro de sodio non se dissolve en compostos apolares como o benceno.

c) O etanol é un composto orgánico que presenta grupos hidroxilo (OH) nas súas moléculas. Pola presenza dos grupos hidroxilo, entre as moléculas de etanol establécense enlaces de hidróxeno, xa que un átomo pequeno e electronegativo (o osíxeno) está enlazado a un átomo de hidróxeno. Este tipo de enlace intermolecular tamén se establece entre as moléculas de auga. Debido a que **as forzas intermoleculares do soluto e do disolvente son similares**, o etanol disólvese ben na auga.

- **Introdúcense 0,2 moles de Br₂(g) nun recipiente de 0,5 litros a 600 °C, sendo o grao de disociación, nestas condicións, do 0,8%. Calcula as constantes de equilibrio K_c e K_p. (Xuñ-02)**

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio:



A cantidade disociada é x, que podemos calcular a partir do grao de disociación:

$$\alpha(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}} \cdot 100$$

$$0,8 = \frac{x}{0,2} \cdot 100$$

$$x = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{0,5}\right)^2}{\frac{0,2-x}{0,5}} = \frac{\left(\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}}{0,5}\right)^2}{\frac{0,2-1,6 \cdot 10^{-3}}{0,5}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$$

Coñecido o valor da constante K_c, podemos calcular o valor da constante K_p:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$T = 600 + 273 = 873 \text{ K}$$

Variación do número de moles de gas:

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$K_p = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 873)^1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

- **¿Que operacións se poderían empregar no laboratorio para separar un precipitado dunha disolución que o contén? Describeas, debuxando os distintos tipos de material. Supón que o precipitado é trioxocarbonato(IV) de calcio [carbonato de calcio], ¿como disolverías o dito precipitado? Razona a resposta. (Xuñ-02)**

Resolución:

Para illar no laboratorio un precipitado dunha disolución que o contén pódese facer unha filtración por gravidade ou unha filtración ao baleiro:

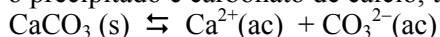
- Filtración por gravidade: preparamos un papel de filtro e colocámolo nun funil de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil

suxéitase cun aro ao soporte e debaixo colocamos un vaso de precipitados. Con axuda dunha varíña de vidro, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

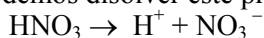
- Filtración ao baleiro: colócase un buchner unido a un kitasato a través do tapón de goma furado e conéctase o kitasato á bomba de baleirado. Ponse un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do Buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior a esta. Humedécese para que se pegue e con axuda da varíña de vidro, pásase o contido do vaso ao buchner. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastraríase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

Esquema 5-2 + Esquema 5-1

Se o precipitado é carbonato de calcio, temos o equilibrio:



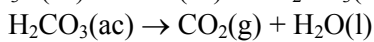
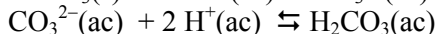
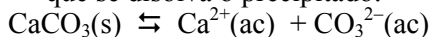
Podemos disolver este precipitado **engadindo ácido nítrico**, que se ioniza liberando ións H^+ :



Os ións H^+ combínanse cos anións carbonato para formar ácido carbónico, desprazando o equilibrio de solubidade do carbonato de calcio cara á dereita. Ademais, o ácido carbónico é inestable e descomponse segundo:



O gas CO_2 escaparase do recipiente e favorecerá o desprazamento do equilibrio cara á dereita: diminúe a concentración do ión carbonato e segundo o principio de Le Chatelier o equilibrio desplazase no sentido no que contrarresta a modificación. Establécense os seguintes equilibrios simultáneos e desprazados cara á dereita que fan que se disolva o precipitado:



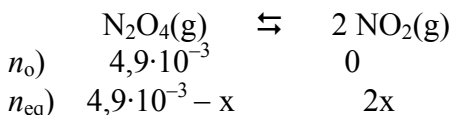
- Nun recipiente de 250 ml introdúcese 0,45 gramos de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ e quéntanse ata 40 °C, dissociándose o $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ nun 42%. Calcula: a) a constante K_c do equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. b) Se se reduce o volume do recipiente á metade, sen variar a presión, ¿cal será a composición da mestura no novo equilibrio? (Set-02)

Resolución:

a) Comezamos por calcular o número de moles iniciais de N_2O_4 e formular o equilibrio:

$$M_r(\text{N}_2\text{O}_4) = 14 \cdot 2 + 16 \cdot 4 = 92$$

$$0,45 \text{ g de } \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{N}_2\text{O}_4}{92 \text{ g}} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$$



A cantidade dissociada é x, que podemos calcular a partir do grao de dissociación:

$$\alpha(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles dissociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}} \cdot 100$$

$$42 = \frac{x}{4,9 \cdot 10^{-3}} \cdot 100$$

$$x = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

As cantidades no equilibrio son:

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,9 \cdot 10^{-3} - x = 4,9 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

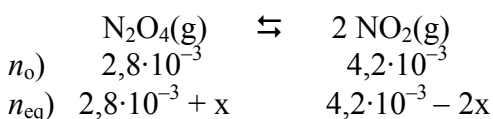
$$n(\text{NO}_2) = 2x = 2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calculamos a constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{0,25}\right)^2}{\frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{0,25}} = \mathbf{0,025}$$

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Se o volume do recipiente se reduce á metade, sen variar a presión, a temperatura diminuíra. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde desprende calor, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á esquerda, ata que se acada un novo estado de equilibrio.

Formulamos de novo o equilibrio a partir das cantidades acadadas no equilibrio anterior e tendo en conta que o valor da constante é o mesmo:



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$0,025 = \frac{\left[\frac{4,2 \cdot 10^{-3} - 2x}{0,125}\right]^2}{\frac{2,8 \cdot 10^{-3} + x}{0,125}}$$

Resolvendo esta ecuación de segundo grao, a única solución válida é $x = 4,9 \cdot 10^{-4}$ mol. As novas cantidades no equilibrio son:

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,8 \cdot 10^{-3} + x = 2,8 \cdot 10^{-3} + 4,9 \cdot 10^{-4} = \mathbf{3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

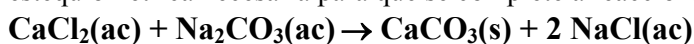
$$n(\text{NO}_2) = 4,2 \cdot 10^{-3} - 2x = 4,2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 4,9 \cdot 10^{-4} = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Obteríamos o mesmo resultado formulando o equilibrio a partir das cantidades iniciais nun volume de 0,125 litros.

- **Dispoñendo no laboratorio de dicloruro de calcio e trioxocarbonato(IV) de sodio [carbonato de sodio], describe o procedemento axeitado para obter trioxocarbonato(IV) de calcio [carbonato de calcio]. Explica o detalladamente, así como o material utilizado para o illamento do dito composto. (Set-02)**

Resolución:

Para obter un precipitado de carbonato de calcio no laboratorio, temos que coller cunha **probeta** unha cantidade coñecida de disolución de carbonato de sodio e botala nun **vaso de precipitados**. A continuación, engadímoslle disolución de cloruro de calcio: ata que non se observe aparición de máis precipitado, ou ben, a cantidade estequiométrica necesaria para que se complete a reacción:



Xa obtido o precipitado, hai que illalo, por exemplo cunha filtración por gravidade: preparamos un **papel de filtro** e colocámolo nun **funil** de xeito que quede 1 cm por debaixo do extremo do funil. Humedecemos o filtro con auga para que se pegue ás paredes. O funil suxéitase cun **aro** ao **soporte** e debaixo colocamos un **vaso de precipitados**. Con axuda dunha **variaña de vidro**, faise pasar o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Ao finalizar, se quedase precipitado no vaso, este arrastrárase cun pouco de auga. Remataríamos sacando o filtro, dobrándoo sobre si mesmo, e deixándoo secar ao aire.

TEMA 6: EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE

1. Para as seguintes especies químicas: HSO_4^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , comenta o carácter ácido-base segundo a teoría de Brönsted e Lowry, indicando cal é a base ou o ácido conxugado en cada caso. Razona se se podería usar a teoría de Arrhenius para explicar o seu comportamento.

Resolución:

Comezaremos por lembrar as teorías de Brönsted e Lowry e a de Arrhenius:

- Segundo Arrhenius: un ácido é todo electrólito neutro que ao disolverse na auga libera ións H^+ , e unha base é un electrólito neutro que en disolución acuosa libera ións OH^- .
- Segundo Brönsted e Lowry: un ácido é calquera especie química que pode ceder ións H^+ , e unha base é calquera especie química que pode captar ións H^+ .

Para as especies químicas dadas, segundo a teoría de Brönsted e Lowry:

HSO_4^- :

Pode comportarse como **ácido** cedendo protóns e formando a súa base conxugada: o ión sulfato (SO_4^{2-}).

Pode actuar como **base** captando protóns e dando o seu ácido conxugado: o ácido sulfúrico (H_2SO_4)

HCO_3^- :

Pode comportarse como **ácido** cedendo protóns e orixinando a súa base conxugada: o ión carbonato (CO_3^{2-}).

Pode actuar como **base** captando protóns para formar o seu ácido conxugado: o ácido carbónico (H_2CO_3)

CO_3^{2-} :

Pode actuar como **base** captando protóns e dando o seu ácido conxugado: o ión bicarbonato (HCO_3^-)

H_3O^+ :

Pode comportarse como **ácido** cedendo protóns e dando a súa base conxugada: a auga (H_2O).

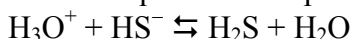
Se observamos o enunciado da teoría de Arrhenius vemos que só explica o comportamento como ácidos ou bases de especies neutras. Como as especies citadas son todas ións, **non se podería usar a teoría de Arrhenius** para explicar o seu comportamento.

2. Completa os seguintes equilibrios ácido-base de tal xeito que a primeira especie en cada membro da ecuación sexa un ácido: a) + $\text{HS}^- \rightleftharpoons$ + H_2O ; b) $\text{NH}_4^+ +$ \rightleftharpoons $\text{H}_2\text{O} +$ c) $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons$ + (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

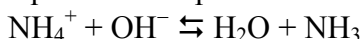
a) + $\text{HS}^- \rightleftharpoons$ + H_2O

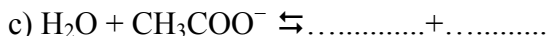
Se a primeira especie do equilibrio ten que ser un ácido, o ión HS^- debe actuar como base captando protóns e orixinando H_2S , que será o seu ácido conxugado e aparecerá no outro lado do equilibrio. A auga será a base conxugada da especie que actuou como ácido, especie que terá un protón máis que a auga: o ión H_3O^+ . Entón o equilibrio completo será:



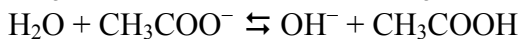
b) $\text{NH}_4^+ +$ \rightleftharpoons $\text{H}_2\text{O} +$

O ión NH_4^+ actúa como ácido cedendo un protón e formando amoníaco, a súa base conxugada que estará no outro lado do equilibrio. A especie coa que reacciona o NH_4^+ actuará como base captando protóns para orixinar a auga que vemos no outro lado do equilibrio. Esta especie será a base conxugada da auga: OH^- . O equilibrio completo será:





Se a primeira especie (H_2O) actúa como ácido cederá protóns á outra que actuará como base captándoos. Así no outro lado do equilibrio teremos a base conxugada da auga: OH^- e o ácido conxugado do ión CH_3COO^- : o ácido acético: CH_3COOH . O equilibrio completo será:



3. **Contesta razoadamente:** a) ¿Cal é o *pH* de 100 ml de auga destilada? b) ¿Cal sería o *pH* despois de engadirlle 0,05 ml de ácido clorhídrico 10 M? c) Segundo a teoría de Brönsted, indica todo os pares ácido-base entre as seguintes especies químicas: HNO_2 ; NH_3 ; OH^- ; NO_2^- ; NH_4^+ e H_2O . (*Selectividade COU. Xuñ-96*)

Resolución:

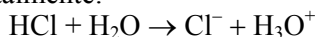
a) O *pH* non depende da cantidade de auga que teñamos, si da temperatura. A 25 °C o *pH* da auga destilada é 7, posto que:

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

b) Despois de engadirlle 0,05 ml de ácido clorhídrico 10 M, como o ácido clorhídrico é un ácido forte que se ioniza totalmente:



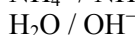
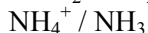
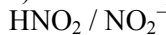
$$\text{Número de moles de } \text{H}_3\text{O}^+ = \text{número de moles de HCl} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \frac{10 \text{ mol HCl}}{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Supoñemos que o volume da disolución non varía ao engadir os 0,05 ml e tamén que os ións H_3O^+ procedentes da autoionización da auga son desprezables fronte aos que libera o ácido clorhídrico. Polo tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5 \cdot 10^{-3}) = 2,3$$

c) Entre as especies HNO_2 ; NH_3 ; OH^- ; NO_2^- ; NH_4^+ e H_2O atopamos os seguintes pares ácido-base:



4. A 25 °C, o *pH* dunha disolución é 3,5. Calcula a concentración de ións oxonio, a concentración de ións hidroxilo e o *pOH* desta disolución.

Resolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$3,5 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{A } 25 \text{ °C: } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$3,5 + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 10,5$$

$$\text{Como: } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$10,5 = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

5. 100 cm³ dunha disolución de ácido nítrico teñen un *pH* = 1 a 25 °C. Se se engade auga ata que o volume de disolución sexa 200 cm³, ¿cal será o novo *pH*?

Resolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

A partir da concentración de ións oxonio e o volume podemos calcular o numero de moles de ións oxonio que temos na disolución do principio:

$$0,1 \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

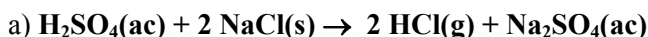
Se engadimos auga cambia o volume. A nova concentración de ións oxonio permitiranos calcular o novo pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol/l}$$

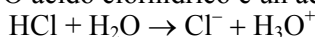
$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,05) = 1,3$$

6. A acción do ácido sulfúrico concentrado sobre o cloruro de sodio conduce á obtención de cloruro de hidróxeno gas e sulfato de sodio. a) Escribe a ecuación química do proceso que ten lugar. b) Se o HCl(g) liberado se recolle sobre auga de xeito que se obtén 1 litro de disolución de pH igual a 1, ¿que cantidade de cloruro de sodio reaccionou? c) ¿Que volume de ácido sulfúrico do 98 % en peso e 1,84 g/cc de densidade debe empregarse na reacción? (*Selectividade COU. Set-91*)

Resolución:



b) O ácido clorhídrico é un ácido forte que se ioniza totalmente:



$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A partir do pH podemos coñecer a concentración de ión oxonio e do ácido clorhídrico recollido na auga, xa que son iguais.

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

O ácido atópase nun litro de disolución. Calculamos os moles de ácido e con eles a cantidade de cloruro de sodio que reaccionou, observando a estequiometría da reacción:

$$1 \text{ L de disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{2 \text{ mol NaCl}}{2 \text{ mol HCl}} = 0,1 \text{ mol NaCl reaccionaron.}$$

c) Calculamos agora o volume de ácido sulfúrico (98 % e 1,84 g/cc) que se debe empregar:

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

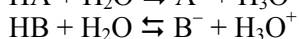
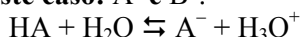
$$0,1 \text{ mol de NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NaCl}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g de ácido}}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,84 \text{ g de ácido}} = 2,7 \text{ cm}^3$$

7. Dúas especies químicas AH e BH compórtanse como ácidos débiles fronte á auga con valores de K_a de 10^{-4} e 10^{-6} respectivamente. a) ¿Cal dos dous ácidos debe considerarse máis débil fronte á auga? b) ¿Cales son as bases conxugadas destes ácidos? ¿Cal delas se comportará como base máis forte fronte á auga? Razoa e xustifica todas as respostas. (*Selectividade COU. Set-91*)

Resolución:

a) As dúas especies son ácidos débiles. Sabemos que canto maior sexa K_a máis forte será o ácido (máis desprazado o equilibrio cara aos produtos ou máis tendencia a ceder H^+). Se observamos as súas constantes vemos que a máis pequena (10^{-6}) é a que corresponde á especie BH, polo tanto, este será o ácido máis débil fronte á auga.

b) As bases conxugadas destes ácidos son as que resultan de quitarlle o protón que teñen tendencia a ceder, neste caso: A^- e B^- .

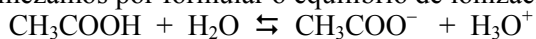


Sabemos que canto maior sexa K_a máis forte será o ácido e, polo tanto, máis débil será a súa base conxugada (menos desprazado o equilibrio cara á esquerda). Segundo isto, como a constante de acidez maior é a do AH, a base A^- será a máis débil. Por outro lado, como a constante de acidez menor é a do BH, a base B^- será a máis forte das dúas.

8. Calcula o *pH* e o grao de ionización dunha disolución acuosa de ácido acético, CH₃COOH, 0,055 M. ¿Que molaridade habería de ter unha disolución de ácido clorhídrico para que o seu *pH* tivese o mesmo valor que o da disolución de ácido acético? Dato: *pK_a* (ácido acético) = 4,74. (*Selectividade COU. Xuñ-92 e Set-00*)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio de ionización do ácido acético:



$$c_0) \quad 0,055$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,055 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

Do *pK_a* obtemos a constante de acidez:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$4,74 = -\log K_a$$

$$K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

Escribimos a expresión para a constante de equilibrio, co que podemos calcular a concentración de ións oxonio no equilibrio: *x*.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,82 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,055 - x}$$

Resolvendo esta ecuación, na que se pode desprezar *x* fronte a 0,055, obtemos como única solución válida:

$$x = 10^{-3} \text{ mol/l} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Podemos calcular o *pH*:

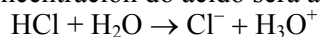
$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log (10^{-3}) = 3$$

Tamén podemos calcular o grao de ionización:

$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}}$$

$$\alpha = \frac{x}{0,055} = \frac{10^{-3}}{0,055} = \mathbf{0,018}$$

Unha disolución de ácido clorhídrico que tivese o mesmo valor de *pH* que este ácido acético tería a mesma concentración de ións oxonio, é dicir, 10⁻³ mol/l. Como o ácido clorhídrico é un ácido forte totalmente ionizado, a concentración do ácido será a mesma que a de ións oxonio.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = \mathbf{10^{-3} \text{ mol/l}}$$

9. Disólvense na auga 0,40 g de hidróxido de sodio e 3,42 g de hidróxido de bario, ata obter 1,0 dm³ de disolución. Calcula o *pH* e o *pOH* da dita disolución a 25 °C.

Resolución:

Comezamos por calcular o número de moles dos dous hidróxidos:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{Número de moles de NaOH} = 0,40 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{40 \text{ g}} = 0,1 \text{ mol de NaOH}$$

$$M_r(\text{Ba(OH)}_2) = 137 + (16 + 1) \cdot 2 = 171$$

$$\text{Número de moles de Ba(OH)}_2 = 3,42 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{171 \text{ g}} = 0,02 \text{ mol de Ba(OH)}_2$$

Os dous hidróxidos son bases fortes, polo que podemos considerar que se ionizan totalmente. Así calculamos a cantidade de ións hidroxilo que achega á disolución cada base:



$$0,1 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,1 \text{ mol OH}^-$$



$$0,02 \text{ mol de Ba(OH)}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = 0,04 \text{ mol OH}^-$$

A concentración de ións hidroxilo na disolución será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{número de moles de OH}^-}{\text{litros de disolución}} = \frac{0,01 + 0,04}{1} = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log(0,05) = 1,3$$

A 25 °C:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 1,3 = 14$$

$$pH = 12,7$$

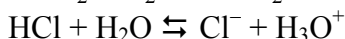
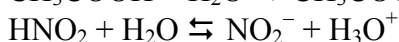
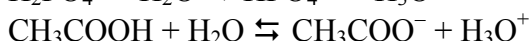
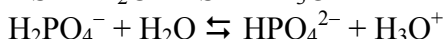
10. a) ¿Que é unha substancia anfótera? Explica con exemplo. (*Selectividade COU. Set-00*)*

b) Dadas as especies químicas: HS^- , H_2PO_4^- , CH_3COOH , HNO_2 e HCl , para as que a forza de acidez aumenta na orde escrita, escribe a reacción química correspondente á reacción de cada unha delas coa auga e indica cómo variará a forza das súas bases conxugadas.

Resolución:

a) Unha substancia anfótera é aquela que se pode comportar como ácido ou como base dependendo da substancia coa que se enfrente. Por exemplo a auga, que se comporta como ácido ou como base segundo as substancias que teña en disolución. Un ácido en disolución acuosa cederá protóns e a auga captaraos, actuando esta como base. Unha base en disolución acuosa captará os protóns que lle cede a auga, que agora actúa como ácido.

b) Se estas substancias actúan como ácidos a reacción delas coa auga será:



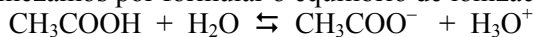
Canto máis forte sexa un ácido, é dicir, máis desprazado o equilibrio cara aos produtos ou máis tendencia a ceder ións H^+ , máis débil será a súa base conxugada: menos desprazado o equilibrio cara á esquerda.

Segundo isto, se a forza de acidez aumenta na orde escrita, a forza das súas bases conxugadas **diminúe na orde escrita**.

11. Calcula: a) A concentración molar e b) o *pH*, dunha disolución de ácido etanoico (ácido acético), cando se atopa disociado nun 2,53 %. Dato: $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$. (*Selectividade COU. Xuñ-99*)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio de ionización do ácido acético:



c_0)

c

c_{eq})

c - x

x

x

A partir do grao de ionización podemos relacionar x con c:

* Cuestión dun exercicio de dúas cuestións.

$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}} \cdot 100$$

$$2,53 = \frac{x}{c} \cdot 100 \Rightarrow x = 0,0253 c$$

Escribimos a expresión da constante de equilibrio para calcular a concentración molar inicial do ácido, c:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{0,0253 c \cdot 0,0253 c}{c - 0,0253 c}$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{0,0253 c \cdot 0,0253}{(1 - 0,0253)}$$

$$c = \mathbf{0,028 \text{ mol/l}}$$

b) A concentración de ións oxonio é:

$$x = 0,0253 c = 0,0253 \cdot 0,028 = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log (7,1 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,1}$$

12. Disólvense na auga 22,1 mg de NH₃, obténdose 2,0 l de disolución. Calcula: a) O pH desta disolución. b) O grao de ionización do amoníaco nela. Dato: K_b(amoníaco) = 1,79 · 10⁻⁵.

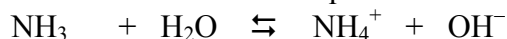
Resolución:

a) Comezamos calculando a concentración inicial do amoníaco:

$$M_r(\text{NH}_3) = 14 + 1 \cdot 3 = 17$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{22,1 \text{ mg}}{21} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{17 \text{ g}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

A continuación formulamos o equilibrio de ionización desta base e a súa constante:



$$c_0) \quad 6,5 \cdot 10^{-4}$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 6,5 \cdot 10^{-4} - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1,79 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{6,5 \cdot 10^{-4} - x}$$

$$x^2 + 1,79 \cdot 10^{-5} x - 1,16 \cdot 10^{-8} = 0$$

Ao resolver a ecuación, obtemos que $x = 9,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Esta é a concentración de ións hidroxilo no equilibrio, entón podemos calcular o pOH e del o pH:

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log(9,91 \cdot 10^{-5}) = 4$$

A 25 °C:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 4 = 14$$

$$pH = \mathbf{10}$$

b) Agora calculamos o grao de ionización do amoníaco:

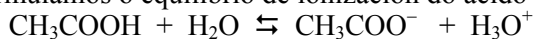
$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}}$$

$$\alpha = \frac{9,91 \cdot 10^{-5}}{6,5 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{0,15}$$

13. Calcula o grao de ionización do ácido acético: a) Nunha disolución 0,10 M deste ácido. b) Nunha disolución 0,010 M deste ácido. c) Compara os resultados obtidos e saca conclusións. Dato: $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Resolución:

a) Formulamos o equilibrio de ionización do ácido acético:



$$c_0) \quad 0,10$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,10 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

Escribimos a expresión da constante de acidez para calcular a cantidade ionizada (x) e o grao de ionización (α):

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x}$$

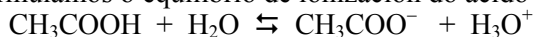
Resolvendo esta ecuación obtemos:

$$x = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}} \cdot 100$$

$$\alpha = \frac{x}{0,10} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{0,10} = \mathbf{0,014}$$

b) Formulamos o equilibrio de ionización do ácido acético:



$$c_0) \quad 0,010$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,010 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

Escribimos a expresión da constante de acidez para calcular a cantidade ionizada (x) e o grao de ionización (α):

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,010 - x}$$

Ao resolver esta ecuación, obtemos:

$$x = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}} \cdot 100$$

$$\alpha = \frac{x}{0,010} = \frac{4,3 \cdot 10^{-4}}{0,010} = \mathbf{0,043}$$

c) Comparando os resultados obtidos podemos concluir que **cando aumenta a dilución** (diminúe a concentración) **aumenta o grao de ionización** (α).

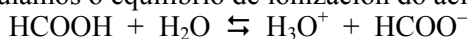
14. A 25 °C, disólvense 0,040 mol de ácido metanoico ata obter 1,00 dm³ de disolución. A concentración de ións oxonio na disolución obtida é 2,57·10⁻³ M. Calcula a constante de acidez e o pK_a do ácido metanoico a esta temperatura.

Resolución:

Primeiro calculamos a concentración inicial do ácido metanoico:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{0,040 \text{ mol}}{1,00 \text{ L}} = 0,040 \text{ mol/l}$$

Formulamos o equilibrio de ionización do ácido:



$$c_0) \quad 0,040$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,040 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

Coñecemos a concentración de ións oxonio no equilibrio, entón:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Calculamos o valor da constante de acidez a partir da súa expresión:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{0,040 - x} = \frac{(2,57 \cdot 10^{-3})^2}{0,040 - 2,57 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

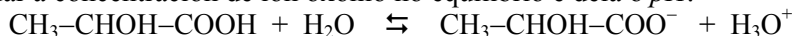
$$pK_a = -\log (1,8 \cdot 10^{-4}) = 3,7$$

15. Ao facer un exercicio intenso con falta de osíxeno prodúcese ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) que se acumula nos músculos producindo dores musculares. Calcula o pH do tecido muscular cando a concentración inicial do ácido láctico é 1,0·10⁻³ mol/dm³. Busca K_a na táboa 6-3.

Resolución:

En primeiro lugar buscamos o valor da constante de acidez do ácido láctico na táboa 6-3. Atopamos que K_a é 1,37·10⁻⁴.

Formulamos o equilibrio de ionización do ácido láctico e escribimos a expresión da súa constante. Así podemos calcular a concentración de ión oxonio no equilibrio e dela o pH:



$$c_0) \quad 10^{-3}$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 10^{-3} - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}]}$$

$$1,37 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{10^{-3} - x}$$

Ao resolver esta ecuación, obtemos:

$$x = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Entón:

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (3,1 \cdot 10^{-4}) = 3,5$$

16. A metilamina en disolución acuosa compórtase como unha base débil, do mesmo xeito que o amoníaco: CH₃NH₂(ac) + H₂O(l) ⇌ CH₃NH₃⁺(ac) + OH⁻(ac). Calcula qué volume de disolución 0,1 M de metilamina contén a mesma cantidade de ións hidróxido que 1,0 dm³ de disolución 0,1 M de hidróxido de potasio. Busca K_b na táboa 6-4.

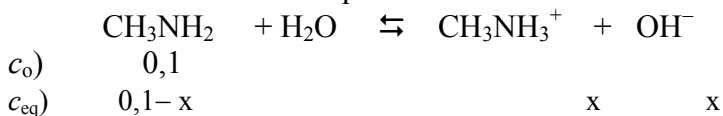
Resolución:

O hidróxido de potasio é unha base forte:



$$1,0 \text{ L de disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ mol KOH}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol KOH}} = 0,1 \text{ mol OH}^-$$

Agora calcularemos qué volume de disolución de metilamina contén esta cantidade, 0,1 mol, de ións OH^- . Para isto formulamos o equilibrio:



Buscamos a constante na táboa e atopamos que $K_b = 3,7 \cdot 10^{-4}$.

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$3,7 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Ao resolver a ecuación, obtemos que $x = [\text{OH}^-] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{número de moles de OH}^-}{\text{volume de disolución}}$$

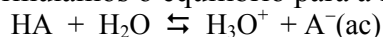
$$6 \cdot 10^{-3} = \frac{0,1}{V}$$

$$V = 17 \text{ litros}$$

17. Unha disolución acuosa dun ácido monoprótico débil de concentración 0,13 M ten un grao de ionización de 0,3. a) Calcula a súa constante de acidez. b) Calcula o grao de ionización cando se lle engade ácido clorhídrico ata que a súa concentración é 0,27 M, sen que a variación de volume sexa apreciable.

Resolución:

a) Formulámos o equilibrio para a ionización do ácido monoprótico débil (HA):



$$c_0) \quad 0,13$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,13 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad x$$

A partir do grao de ionización podemos coñecer a cantidade ionizada (x):

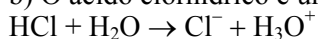
$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}} \cdot 100$$

$$0,3 = \frac{x}{0,13} \Rightarrow x = 0,039 \text{ M}$$

Este valor permítenos calcular a constante para este equilibrio:

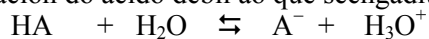
$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot x}{0,13 - x} = \frac{0,039 \cdot 0,039}{0,13 - 0,039} = \quad \mathbf{0,017}$$

b) O ácido clorhídrico é un ácido forte, que se pode considerar totalmente ionizado:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,27 \text{ mol/l}$$

Esta cantidade de ións H_3O^+ , procedentes da ionización do ácido clorhídrico, estará presente no equilibrio de ionización do ácido débil ao que se engadiu:



$$c_0) \quad 0,13$$

$$0,27$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,13 - x \qquad x \qquad x + 0,27$$

Como a temperatura non variou, a constante seguirá sendo a mesma e permitíranos calcular o valor de x e o grao de ionización.

$$K_a = \frac{[\text{ión}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$1,7 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (x + 0,27)}{0,13 - x}$$

Ao resolver esta ecuación de segundo grao, obtense como única solución válida: $x = 0,005 \text{ mol/l}$

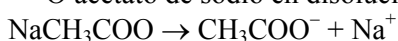
$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}} = \frac{x}{0,13} = \frac{0,005}{0,13} = 0,04$$

Vemos que a presenza dun ácido forte fai que diminúa o grao de ionización do ácido débil: o equilibrio desprazouse cara á esquerda.

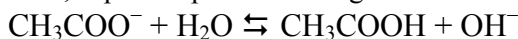
18. ¿Por que unha disolución de acetato de sodio en auga dá un $\text{pH} > 7$? (Selectividade COU. Set-94)*

Resolución:

O acetato de sodio en disolución disóciase segundo:



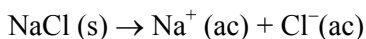
O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión acetato, CH_3COO^- , procede do ácido acético, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga e orixinando medio básico, que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ será maior que 7:



19. Prepáranse disolucións acuosas das seguintes substancias: NaCl , NH_4NO_3 , NaCH_3COO . Indica razoadamente o carácter ácido, básico ou neutro que presentan estas disolucións. (Selectividade COU. Xuñ-94)

Resolución:

O cloruro de sodio, NaCl , procede do ácido clorhídrico e do hidróxido de sodio. En disolución acuosa disóciase totalmente:

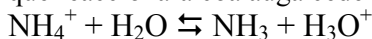


Como o ácido clorhídrico é un ácido forte, a súa base conxugada, o ión cloruro (Cl^-), é unha base moi débil que non reacciona coa auga por ter pouca tendencia a captar protóns. Do mesmo xeito, o NaOH é unha base moi forte e, para efectos prácticos, pode considerarse que o ión Na^+ é o seu ácido conxugado, ácido moi débil que non terá tendencia a reaccionar coa auga. Polo tanto, ningún dos ións que compoñen este sal reacciona coa auga. O cloruro de sodio non se hidroliza e a concentración de ións H_3O^+ e OH^- da disolución será a que provén da autoionización da auga: a disolución será **neutra**.

O nitrato de amonio, NH_4NO_3 , procede do amoníaco e do ácido nítrico. En disolución disóciase segundo:

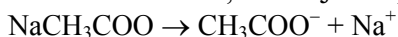


Como o ácido nítrico é un ácido moi forte, a súa base conxugada, o ión nitrato, será unha base moi débil que non se hidroliza. O ión amonio é o ácido conxugado dunha base débil, o amoníaco, entón será un ácido relativamente forte que reaccionará coa auga cedendo protóns:

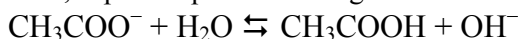


A disolución será **ácida**.

O acetato de sodio, NaCH_3COO , en disolución se disocia segundo:



O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión acetato, CH_3COO^- , procede do ácido acético, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga:



* Cuestión dun exercicio de tres cuestións.

A disolución será **básica**.

20. Razona e xustifica, mediante os equilibrios correspondentes e sen facer ningún tipo de cálculo numérico, se as disolucións acuosas dos seguintes compostos terán pH ácido, básico ou neutro:

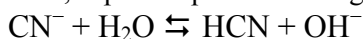
a) Cianuro de potasio; b) nitrato de amonio [trioxonitrato(V) de amonio]; c) acetato de amonio [etanoato de amonio]. Datos: $K_a(\text{Ácido cianhídrico}) = 5 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{Ácido etanoico}) = 1,85 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{Amoníaco}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$. (Selectividade COU. Xuñ-00)

Resolución:

a) O cianuro de sodio, NaCN, en disolución, disóciase segundo:

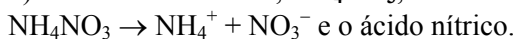


O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión cianuro, CN^- , procede do ácido cianhídrico, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga:

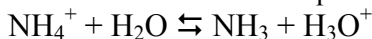


A disolución será **básica**.

b) O nitrato de amonio, NH_4NO_3 , en disolución disóciase segundo:

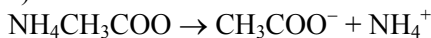


O ión nitrato, NO_3^- , é a súa base conxugada do ácido nítrico que é un ácido moi forte, entón será unha base moi débil que non se hidroliza. O ión amonio, NH_4^+ , é o ácido conxugado do amoníaco, base débil, entón comportarase como un ácido relativamente forte que reaccionará coa auga cedendo protóns:

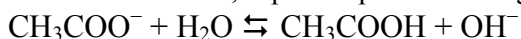


A disolución será **ácida**.

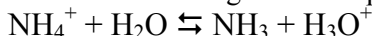
c) O acetato de amonio disóciase en disolución acuosa segundo:



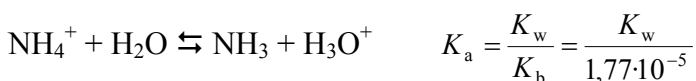
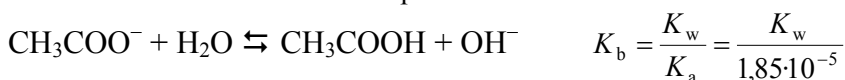
O ión acetato, CH_3COO^- , procede do ácido acético, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga:



O ión amonio é o ácido conxugado dunha base débil, o amoníaco, entón será un ácido relativamente forte que reaccionará coa auga cedendo protóns:



Vemos que os dous ións que proceden da disociación do sal reaccionan coa auga, polo que temos dous equilibrios simultáneos. Para saber cal deles predomina debemos observar o valor das súas constantes:

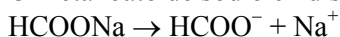


As dúas constantes son case iguais, algo maior a K_a , polo que a disolución deste sal terá un certo carácter ácido, aínda que moi leve.

21. Calcula as concentracións de H_3O^+ , OH^- , HCOOH e HCOO^- dunha disolución 0,2 M de metanoato de sodio (HCOONa) a 25 °C, sabendo que a K_a do ácido metanoico é $1,77 \cdot 10^{-4}$.

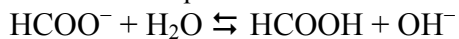
Resolución:

O metanoato de sodio en disolución acuosa disóciase segundo:



O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión metanoato, HCOO^- , procede do ácido metanoico, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte: capta protóns da auga e orixina medio básico.

Formulamos o equilibrio de ionización do ión metanoato, tendo en conta que a concentración inicial de ións metanoato é a mesma que a do sal:



$$c_0) \quad 0,2$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,2 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-4}} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$$

$$5,6 \cdot 10^{-11} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

Podemos desprezar a x fronte a 0,2 porque a constante é moi pequena: $0,2 - x = 0,2$. Resolvendo:

$$x = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} = [\text{OH}^-] = [\text{HCOOH}]$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

$$3 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

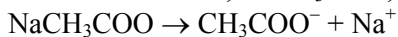
$$[\text{HCOO}^-] = 0,2 \text{ mol/l}$$

22. Determina o grao de hidrólise e o pH dunha disolución acuosa 0,7 M de acetato de sodio, a 25 °C.

Dato: $K_a(\text{ácido acético}) = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

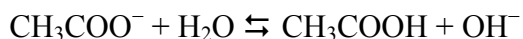
Resolución:

O acetato de sodio, NaCH_3COO , en disolución, disóciase segundo:



O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión acetato, CH_3COO^- , procede do ácido acético, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga.

Formulamos o equilibrio de ionización do ión acetato, tendo en conta que a concentración inicial de ións acetato é a mesma do sal:



$$c_0) \quad 0,7$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,7 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5,4 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,7 - x}$$

Podemos desprezar a x fronte a 0,7 porque a constante é moi pequena: $0,7 - x = 0,7$. Resolvendo:

$$x = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\alpha_h = \frac{\text{cantidade hidrolizada}}{\text{cantidade inicial}} = \frac{x}{0,7} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,7} = 3 \cdot 10^{-5}$$

O grao de hidrólise é do 0,003 %.

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2 \cdot 10^{-5}) = 4,7$$

A 25 °C: $pH + pOH = 14$
 $pH = 14 - 4,7 = 9,3$

23. Acha a masa de cianuro de sodio que se debe disolver na auga para obter un litro de disolución de pH 11,15, a 25 °C. K_a (ácido cianhídrico) = $4,93 \cdot 10^{-10}$

Resolución:

O cianuro de sodio, NaCN, en disolución, disóciase segundo:



O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión cianuro, CN^- , procede do ácido cianhídrico, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga.

Formulamos o equilibrio de ionización do ión cianuro, tendo en conta que a concentración inicial destes ións é a mesma do sal:



c_0)	c						
c_{eq})	$c - x$	x	x	x	x	x	x

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]}$$

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{c - x}$$

Podemos calcular x a partir do pH :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$11,15 = -\log [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

A 25 °C: $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$

$$x \cdot 7,1 \cdot 10^{-12} = 10^{-14}$$

$$x = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Substituíndo na ecuación obtida da expresión da constante de basicidade:

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,4 \cdot 10^{-3})^2}{c - 1,4 \cdot 10^{-3}}$$

Ao resolver esta ecuación, obtemos:

$$c = 0,1 \text{ mol/l}$$

A concentración do ión cianuro, que coincide coa do cianuro de sodio, permite obter a masa deste sal:

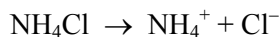
$$M_r(NaCN) = 23 + 12 + 14 = 49$$

$$1 \text{ L de disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ mol de NaCN}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{49 \text{ g de NaCN}}{1 \text{ mol de NaCN}} = 4,9 \text{ g de NaCN}$$

24. Calcula a concentración en g/l e a constante de hidrólise dunha disolución de cloruro de amonio de pH 6,21 a 25 °C. Dato: K_b (amoníaco) = $1,79 \cdot 10^{-5}$.

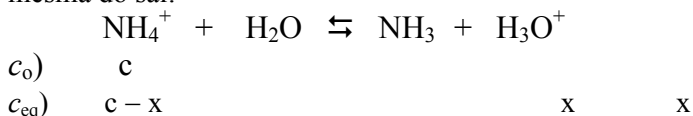
Resolución:

O cloruro de amonio en disolución acuosa disóciase segundo:



Como o ácido clorhídrico é un ácido moi forte, a súa base conxugada, o ión cloruro, será unha base moi débil que non se hidroliza. O ión amonio é o ácido conxugado dunha base débil, o amoníaco, entón será un ácido relativamente forte que reaccionará coa auga cedendo protóns.

Formulamos o equilibrio de ionización do ión amonio, tendo en conta que a concentración inicial destes ións é a mesma do sal:



Podemos calcular a constante de hidrólise a partir da constante de basicidade do amoníaco, xa que o amonio é o seu ácido conxugado:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

A 25 °C:

$$K_a \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} = 10^{-14} \Rightarrow K_a = 5,59 \cdot 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$5,59 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{c - x}$$

Podemos calcular x a partir do pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$6,21 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 6,17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Substituíndo na ecuación obtida da expresión da constante de acidez:

$$5,59 \cdot 10^{-10} = \frac{(6,17 \cdot 10^{-7})^2}{c - 6,17 \cdot 10^{-7}}$$

Ao resolver esta ecuación, obtemos:

$$c = 6,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Se coñecemos a concentración do ión amonio, que coincide coa do cloruro de amonio, calculamos a concentración en g/l deste sal:

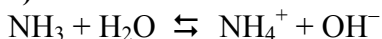
$$M_r(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14 + 1 \cdot 4 + 35,5 = 53,5$$

$$\frac{6,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{53,5 \text{ g de NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol de NH}_4\text{Cl}} = 0,036 \text{ g/l}$$

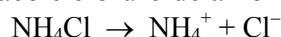
25. Temos, separadas e a igual temperatura, dúas disolucións. A primeira contén 0,80 mol/dm³ de amoníaco e a segunda obtívose de disolver 0,80 mol de amoníaco e 0,90 mol de cloruro de amonio ata que o volume da disolución foi de 1 litro. a) Razona cál terá maior pH. b) A segunda disolución, ¿ten algunha propiedade especial?

Resolución:

a) Nas dúas disolucións citadas o equilibrio que atopamos é:

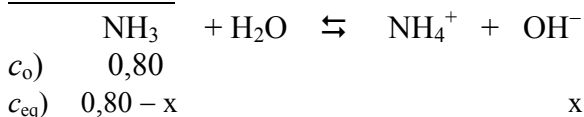


A diferenza entre elas é que na primeira partimos só de amoníaco e na segunda, dunha mestura de amoníaco e cloruro de amonio. Como o cloruro de amonio en disolución acuosa disóciase segundo:

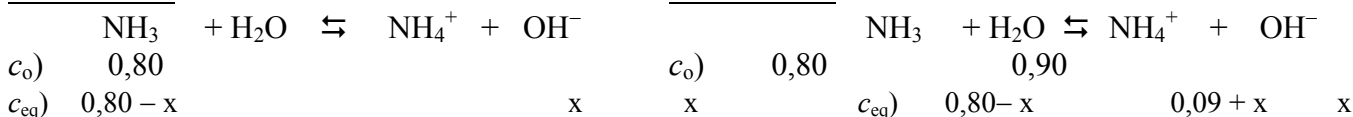


Se formulamos o equilibrio para cada unha delas temos:

1ª disolución:



2ª disolución:



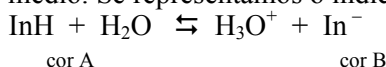
Na segunda disolución temos unha cantidade inicial de amonio, entón o seu equilibrio estará máis desprazado cara á esquerda que o da primeira disolución (x máis pequena). Segundo esto, na primeira disolución é maior a cantidade de ións OH^- e, polo tanto, é unha disolución máis básica: **é maior o pH da primeira disolución.**

b) A segunda disolución é unha **disolución reguladora**, xa que está feita dunha base débil (NH_3) e un sal do seu ácido conxugado (NH_4Cl).

26. Para medir o pH das disolucións: ¿Que procedementos se empregan no laboratorio? ¿Cal che parece o máis exacto? Cita dous indicadores que usaras no laboratorio e explica cómo os empregaches. ¿A que se debe o cambio de cor dos indicadores? (Selectividade COU. Xuñ-97)

Resolución:

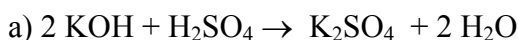
- Para a medida do pH no laboratorio acostúmanse empregar substancias chamadas indicadores, o papel indicador ou aparellos chamados peachímetros. É máis exacta a medición do pH cun peachímetro que cos indicadores ou o papel indicador, xa que estes últimos só dan unha información aproximada do pH.
- Dous dos indicadores que se empregaron nas prácticas de laboratorio son a fenolftaleína e o laranxa de metilo. Empregámoslos engadindo unha ou dúas gotas de indicador a distintas disolucións para determinar o seu pH dun xeito aproximado. Tamén se empregou o laranxa de metilo para comprobar cualitativamente o poder regulador dunha disolución reguladora e a fenolftaleína na valoración ácido-base, para determinar o punto de equivalencia.
- Os indicadores teñen distinta cor na súa forma ácida e na súa forma básica, polo que a súa cor depende do pH do medio. Se representamos o indicador como InH:



En disolución ácida a concentración de ións hidronio é alta, polo que o equilibrio estará desprazado cara á esquerda e predomina a cor A. En disolución básica a concentración de ións hidronio é baixa, o equilibrio estará desprazado cara á dereita e predominará a cor B.

27. 10 ml de hidróxido de potasio neutralízanse con 35,4 ml dunha disolución 0,07 M de ácido sulfúrico. a) Escribe e axusta a reacción de neutralización. b) Calcula os gramos de hidróxido de potasio que hai nos 10 ml de disolución. c) Calcula a molaridade da disolución da base. (Selectividade COU. Xuñ-95)

Resolución:



b) $M_r(\text{KOH}) = 39,1 + 16,0 + 1,0 = 56,1$

$$35,4 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,07 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{2 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{56,1 \text{ g}}{1 \text{ mol KOH}} = \mathbf{0,28 \text{ g de KOH}}$$

c) Se coñecemos os gramos de base, podemos saber o número de moles. Se ademais coñecemos o volume (10 ml), podemos calcular a molaridade:

$$0,28 \text{ g KOH} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56,1 \text{ g KOH}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

$$M = \frac{\text{número de moles KOH}}{\text{litros de disolución}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,01} = \mathbf{0,5 \text{ M}}$$

28. Calcula: a) A molaridade dun ácido sulfúrico comercial do 98 % en peso e densidade 1,84 g/ml. b) ¿Que volume do ácido anterior se necesita para preparar 100 ml de ácido sulfúrico do 20 % en

peso e densidade 1,24 g/ml? c) ¿Que volume da disolución anterior se necesitará para neutralizar 1,2 gramos de hidróxido de sodio? (*Selectividade COU. Set-96*)

Resolución:

a) A concentración da disolución non depende da cantidade que consideremos, polo que podemos facer os cálculos para calquera cantidade, por exemplo para 100 g. A riqueza do 98 % infórmanos de que en 100 g de disolución hai 98 g de ácido sulfúrico e 2 g de auga.

Calculamos os moles de H₂SO₄:

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

$$98 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g}} = 1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

Calculamos os litros de disolución a partir da densidade:

$$100 \text{ g de disolución} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,84 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 0,0543 \text{ litros de disolución.}$$

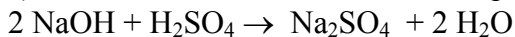
Cos moles e o volume podemos obter a concentración do ácido:

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disolución}} = \frac{1 \text{ mol}}{0,0543 \text{ litros}} = \mathbf{18,4 \text{ mol/l}}$$

b) Se queremos preparar unha disolución de ácido sulfúrico do 20 % en peso e de densidade 1,24 g/ml teremos que relacionar a cantidade que necesitamos co volume de disolución 18,4 M que debemos coller para preparala:

$$100 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1,24 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ L}}{18,4 \text{ mol}} = \mathbf{13,8 \text{ ml}}$$

c) Comezamos escribindo a ecuación para a reacción de neutralización:



Establecendo relacións estequiométricas podemos calcular o volume de ácido sulfúrico do 20 % que necesitamos para neutralizar 1,2 g de hidróxido de sodio:

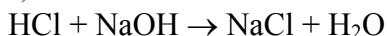
$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$1,2 \text{ g NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ ml disolución}}{1,24 \text{ g disolución}} = \mathbf{5,9 \text{ ml}}$$

29. Cando se mesturan, a 25 °C, 10 ml dunha disolución acuosa de hidróxido de sodio, $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, con 10 ml de ácido clorhídrico, de concentración descoñecida, obtense unha disolución de $pH = 10,0$. a) ¿Cal é o reactivo limitante? b) ¿Cantos moles de hidróxido de sodio reaccionaron? c) ¿Cal é a molaridade do ácido clorhídrico?

Resolución:

a) Na mestura do ácido e a base ten lugar unha reacción de neutralización:



O feito de que o pH da disolución resultante sexa 10 (básico) infórmanos de que sobrou base e, polo tanto, o reactivo limitante foi o que se consumiu totalmente na reacción: o **ácido clorhídrico**.

b) Se coñecemos o pH final, podemos coñecer a cantidade de hidróxido de sodio que sobrou:

$$pH + pOH = 14$$

$$10 + pOH = 14$$

$$pOH = 4$$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-]$$

$$4 = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ao ser unha base forte, o NaOH estará totalmente ionizado: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Supoñendo volumes aditivos, o NaOH que sobra estará nun volume de 20 ml, polo tanto o número de moles de NaOH que sobraron será:

$$0,02 \text{ L} \cdot \frac{10^{-4} \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol NaOH sobran .}$$

Calculamos os moles iniciais de hidróxido de sodio:

$$0,01 \text{ L disolución} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disolución}} = 10^{-5} \text{ mol NaOH iniciais.}$$

$$\text{N}^\circ \text{ moles de NaOH que reaccionaron} = 10^{-5} \text{ mol NaOH iniciais} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol NaOH sobrantes} = \mathbf{8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}$$

c) Na ecuación do proceso vemos que un mol de HCl reacciona cun mol de NaOH. A cantidade de ácido clorhídrico que tiñamos coincide coa de hidróxido de sodio que reaccionou:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de NaOH que reaccionan} = \text{n}^\circ \text{ de moles de HCl} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Esta cantidade de ácido atopábase nun volume de 10 ml, entón podemos calcular a súa concentración:

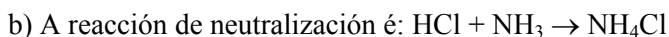
$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de HCl}}{\text{litros de disolución}} = \frac{8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0,01 \text{ L}} = \mathbf{8 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

30. Indica razoadamente qué tipo de *pH* (ácido, neutro ou básico) existirá no punto de equivalencia das seguintes neutralizacións: a) Ácido etanoico (ácido acético) con hidróxido de sodio. b) Ácido clorhídrico con amoníaco. c) Trioxonitrato(V) de hidróxeno (ácido nítrico) con hidróxido de sodio. (Selectividade COU. Xuñ-98)

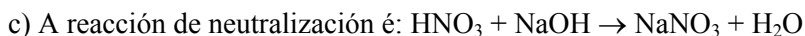
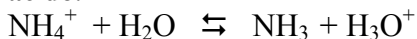
Resolución:



Cando remata a reacción de neutralización temos un sal, acetato de sodio, e auga. O acetato de sodio está formado polo ión Na^+ e polo ión acetato, CH_3COO^- . O ión Na^+ é o ácido conxugado dunha base moi forte (o hidróxido de sodio), polo que se comporta como ácido moi débil fronte á auga e non se hidroliza. O ión acetato, CH_3COO^- , é a base conxugada do ácido acético, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga e orixinando *pH* **básico**:



Supoñemos que o ácido clorhídrico e o amoníaco están en disolución acuosa. O sal que se obtén é cloruro de amonio, que está formado polos ións NH_4^+ e Cl^- . O ión cloruro é a base conxugada do ácido clorhídrico, que é un ácido moi forte, entón será unha base moi débil que non se hidroliza. O ión amonio é o ácido conxugado dunha base débil, o amoníaco, entón será un ácido relativamente forte que reaccionará coa auga cedendo protóns e orixinando un *pH* **ácido**.



Ao ser unha reacción entre un ácido forte e unha base forte o sal que se obtén (NaNO_3) non se hidroliza. Este sal está formado polo ión nitrato (NO_3^-) e o ión Na^+ . O ión nitrato é a base conxugada do ácido nítrico, que é un ácido forte, polo que actuará como unha base moi débil que non reacciona coa auga. Do mesmo xeito, o NaOH é unha base moi forte e, para efectos prácticos, pode considerarse que o ión Na^+ é o seu ácido conxugado, ácido moi débil que non terá tendencia a reaccionar coa auga. Polo tanto, o *pH* neste caso será **neutro**.

31. Nomea os seguintes aparellos empregados nun laboratorio de química e explica brevemente para qué se empregan:

Esquema 6-1

¿Cales dos anteriores empregarías na valoración de 10 ml dunha disolución de hidróxido de sodio con outra de ácido clorhídrico 0,1 M? Calcula a molaridade da disolución básica se se consumiron 14,40 ml da disolución ácida. (*Selectividade COU. Xuñ-91*)

Resolución:

- Matraz erlenmeyer: serve para realizar reaccións nel.
- Vaso de precipitados: serve para realizar reaccións nel ou para coller volumes aproximados de líquidos.
- Tubo de ensaio: serve para realizar reaccións con cantidades pequenas de reactivos.
- Matraz kitasato: serve para facer filtracións ao baleiro.
- Bureta: serve para medir volumes de líquido engadido, por exemplo nas valoracións.
- Pipeta: serve para medir volumes pequenos.
- Probeta: serve para medir volumes.
- Refrixerante: serve para arrefriar e condensar vapores.
- Matraz aforado: serve para preparar disolucións.

Destes aparellos, para a valoración de 10 ml de hidróxido de sodio con ácido clorhídrico empregaría: **a bureta, o matraz erlenmeyer e a pipeta.**

Cando se acada o punto de equivalencia na dita valoración consumíronse 14,40 ml da disolución ácida.

No punto de equivalencia cúmprese que:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Tanto o ácido clorhídrico como o hidróxido de sodio teñen valencia 1, polo que a súa normalidade coincide coa molaridade. Substituíndo:

$$0,1 \cdot 14,40 = M_b \cdot 10$$

$$M_b = \mathbf{0,144 \text{ M}}$$

32. No laboratorio existe un frasco cunha etiqueta na que se le NaOH ~ 1 M. Explica cómo poderías coñecer a molaridade exacta da dita disolución se dispós de ácido clorhídrico 1,08 M. Describe e debuxa o material que empregarías e calcula a molaridade exacta da disolución básica se para neutralizar 10 ml desta consumíronse 8,5 ml dunha disolución de ácido clorhídrico. (*Selectividade COU. Set-92*)

Resolución:

Para coñecer a molaridade exacta da disolución de hidróxido de sodio hai que facer unha valoración ácido-base co ácido clorhídrico 1,08 M como axente valorante.

Para facer a valoración necesítase unha **bureta**, colocada nun soporte, na que se pon o ácido. Tamén se necesita unha **pipeta** para coller un volume coñecido do NaOH, por exemplo: 10 ml, que se verterá nun **matraz erlenmeyer**. Despois de botar unhas gotas de fenolftaleína (cun **contagotas**) no contido do matraz, déixase caer sobre este o ácido, axitando ata que o cambio de cor da fenolftaleína indique o punto de equivalencia. Neste intre déixase de engadir ácido e mírase o volume gastado.

Material empregado:

Esquema 6-2

No punto de equivalencia cúmprese que:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Tanto o ácido clorhídrico como o hidróxido de sodio teñen valencia 1, polo que a súa normalidade coincide coa molaridade. Substituíndo:

$$1,08 \cdot 8,5 = M_b \cdot 10$$

$$M_b = \mathbf{0,918 \text{ M}}$$

33. A partir do ácido clorhídrico comercial de densidade 1,18 g/cc e 36 % en peso de riqueza, deséxase preparar no laboratorio 500 cc dunha disolución 0,5 M e posteriormente 100 cc doutra disolución 0,1 M a partir da anterior. Indica o procedemento que seguirías e describe o material que empregarías. Se se mesturan as dúas disolucións preparadas e considerando que os volumes son aditivos, ¿cal será o pH da mestura final? (Selectividade COU. Xuñ-93)

Resolución:

Se queremos preparar 500 cc de disolución de HCl, debemos ter un matraz aforado de 500 ml no laboratorio.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,5 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,25 \text{ mol de HCl}$$

Estes moles de HCl que necesitamos, temos que collelos no ácido comercial, que é unha disolución líquida cun 36 % de HCl. Calculamos o volume desta disolución que temos que coller:

$$M_r(\text{HCl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

$$0,25 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{36 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,18 \text{ g de disolución}} = \mathbf{21,5 \text{ cm}^3}$$

Necesitamos 21,5 cm³ do ácido comercial, que collemos cunha **probeta** e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no **matraz aforado** de 0,5 litros e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun **contagotas** cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución 0,5 M.

Se se queren preparar 100 ml doutra disolución, 0,1 M, a partir da que acabamos de preparar, necesitamos un matraz aforado de 100 ml.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,1} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol de HCl}$$

Collemos estes moles de HCl que necesitamos do ácido 0,5 M:

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,5 = \frac{0,01}{V} \Rightarrow V = 0,020 \text{ L}$$

$$V = \mathbf{20 \text{ ml}}$$

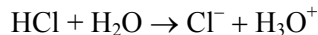
Necesitamos 20 ml do ácido 0,5 M, que collemos cunha probeta. A continuación bótanse no matraz aforado de 100 ml e complétase con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun contagotas cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución 0,1 M.

Se se mesturan as dúas disolucións preparadas, teremos os moles de HCl das dúas nun volume de 600 ml, supoñendo volumes aditivos, polo tanto:

$$\text{N}^\circ \text{ moles HCl} = 0,01 + 0,25 = 0,26 \text{ mol}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{0,26 \text{ mol HCl}}{0,6 \text{ L}} = 0,43 \text{ M}$$

O ácido clorhídrico é un ácido forte que se ioniza totalmente:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,43 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,43) = \mathbf{0,4}$$

34. Na etiqueta dun frasco de ácido sulfúrico figuran os seguintes datos: densidade 1,84 g/cc; riqueza 96 % (en peso). a) Calcula a concentración do ácido e exprésaa en: Molaridade, molalidade e fracción molar do ácido sulfúrico. Considera a densidade da auga = 1 g/ml. b) ¿Cantos ml de hidróxido de sodio 2,00 M se requiren para que reaccionen completamente con 10 ml do ácido sulfúrico do frasco? c) ¿Cal será o pH da disolución resultante? (*Selectividade COU. Xuñ-93*)

Resolución:

a) A concentración da disolución non depende da cantidade que consideremos, polo que podemos facer os cálculos para calquera cantidade, por exemplo, para 100 g. A riqueza do 96 % infórmanos de que en 100 g de disolución hai 96 g de ácido sulfúrico e 4 g de auga.

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

$$96 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g}} = 0,98 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

Calculamos os litros de disolución, usando a densidade:

$$100 \text{ g de disolución} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,84 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 0,0543 \text{ L de disolución}$$

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disolución}} = \frac{0,98 \text{ moles}}{0,0543 \text{ litros}} = \mathbf{18 \text{ mol/l}}$$

Para calcular a molalidade necesitamos calcular os quilogramos de disolvente:

$$4 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 0,004 \text{ kg de H}_2\text{O}$$

$$m = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{0,98 \text{ moles}}{0,004 \text{ kg}} = \mathbf{245 \text{ mol/kg}}$$

Para a fracción molar, calculamos o número de moles de auga:

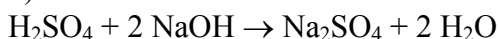
$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18$$

$$4 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 0,22 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

A fracción molar do ácido sulfúrico será:

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_d} = \frac{n_s}{n_t} = \frac{0,98}{0,98 + 0,22} = \mathbf{0,82}$$

b) A reacción de neutralización do ácido sulfúrico con hidróxido de sodio é:



Facemos relacións estequiométricas para calcular o volume de hidróxido de sodio 2 M que se necesita para neutralizar completamente 10 ml do ácido anterior:

$$0,01 \text{ L de ácido} \cdot \frac{18 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L de ácido}} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ L}}{2 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = \mathbf{180 \text{ ml}}$$

c) Se se engade só o NaOH necesario para acadar o punto de equivalencia, non sobrá ningún dos reactivos e, por tratarse dun ácido forte e unha base forte, o pH cando remata a neutralización é **neutro (7 a 25 °C)**.

35. ¿Como e con que valorarías unha disolución de hidróxido de sodio que é aproximadamente 0,1 M? Describe detalladamente o procedemento. ¿Faría unha soa valoración? ¿Por que? (*Selectividade COU. Set-94*)

Resolución:

Para valorar unha disolución de hidróxido de sodio, empregaría como axente valorante ácido clorhídrico, de concentración perfectamente coñecida, e procedería do seguinte xeito:

Enchería con ácido clorhídrico unha bureta, colocada nun soporte,. Con axuda dunha pipeta extraería un volume coñecido do NaOH, por exemplo 10 ml, e verteríao nun matraz erlenmeyer. Despois de engadirlle unhas gotas de fenolftaleína ao contido do matraz, deixaría caer o ácido sobre a base, axitando ata que o cambio de cor da fenolftaleína indicase o punto de equivalencia, intre no que pecharía a chave da bureta. Feito isto, anotaríase o volume de ácido gastado e faría os cálculos tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Non faría unha soa valoración, debe repetirse tantas veces como se considere oportuno, porque así evítanse posibles erros e cando xa se fixo algunha pode determinarse con máis exactitude o punto de equivalencia.

36. Explica cómo se valorará unha disolución de NaOH de concentración descoñecida cunha disolución de ácido clorhídrico 1,5 M. Indica o material que necesitarías. (*Selectividade COU. Set-95*)

Resolución:

En primeiro lugar hai que suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta échese co ácido clorhídrico 1,5 M. Despois, cunha pipeta, cóllese un volume coñecido do NaOH, por exemplo 10 ml, e depositanse nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de fenolftaleína. O contido do matraz será rosado. Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer o ácido sobre o seu contido, ata que a fenolftaleína cambie de cor (desapareza a cor). Neste intre péchase a chave da bureta porque xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volume de ácido que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

37. Debuxa o seguinte material de laboratorio: bureta, probeta, vaso de precipitados e matraz erlenmeyer. Indica cómo empregarías cada un nunha valoración ácido-base. (*Selectividade COU. Xuñ-96*)

Resolución:

Esquema 6-3

A súa utilidade nunha valoración ácido-base será:

Bureta: para medir a cantidade de disolución valorante que se gasta ata acadar o punto de equivalencia da neutralización.

Probeta: para medir o volume de disolución valorada que se vai neutralizar.

Vaso de precipitados: acostuma empregarse para coller a disolución valorante e encher con el a bureta.

Matraz erlenmeyer: para depositar nel o volume de disolución que se vai valorar cunhas gotas de indicador. Neste matraz ocorre a reacción de neutralización.

O procedemento sería colocar o erlenmeyer debaixo da bureta e deixar caer o axente valorante sobre o axente valorado que contén o matraz erlenmeyer. Cando o indicador cambia de cor, péchase a chave da bureta. Será o punto de equivalencia. Anótase o volume de axente valorante que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

38. Dispoñemos de 20 ml dunha disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, que se neutralizan exactamente con 10 ml de hidróxido de sodio de concentración descoñecida. Describe con detalle as operacións que se realizarían no laboratorio e o material que se empregaría para coñecer a concentración da base. ¿Cal é o valor desa concentración en moles/l? ¿Que indicador empregarías na valoración? ¿Cal é o pH da disolución resultante? (*Selectividade COU. Set-97*)

Resolución:

Para coñecer a concentración da base hai que suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta échese co ácido clorhídrico 0,1 M. Despois, cunha pipeta, cóllese un volume coñecido do NaOH, 10 ml, e depositanse nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de fenolftaleína. O contido do

matraz será rosado. Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer o ácido sobre a base ata que a fenolftaleína cambie de cor (desapareza a cor). Neste intre péchase a chave da bureta. Xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volume de ácido que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Tanto o ácido clorhídrico como o hidróxido de sodio teñen valencia 1, polo que a súa normalidade coincide coa molaridade. Substituíndo:

$$0,1 \cdot 20 = M_b \cdot 10$$

$$M_b = 0,2 \text{ M}$$

O indicador empregado nesta valoración pode ser a **fenolftaleína**.

O *pH* da disolución resultante debe ser neutro se supoñemos unha neutralización completa e tendo en conta que se trata dun ácido forte cunha base forte (7 a 25 °C). Pero, se temos en conta que a valoración acostuma a finalizar cando se excede unha gota o punto de equivalencia, o *pH* sería ácido (< 7 a 25 °C).

39. ¿Para que serve un matraz erlenmeyer? ¿E un matraz kitasato? ¿E unha bureta? ¿E unha pipeta? Fai un debuxo esquemático de cada un. Do material citado anteriormente, ¿cal utilizarías e como o empregarías nunha valoración? Explica con exemplo. (Selectividade COU. Set-98 e Set-00)

Resolución:

Un matraz erlenmeyer serve para realizar reaccións nel.

Un matraz kitasato serve para facer filtracións ao baleiro, uníndoo a un funil buchner a través dun tapón de goma furado e conectándoo a unha trompa de baleirado.

Unha bureta serve para medir volumes de líquido engadido.

Unha pipeta serve para coller volumes coñecidos de líquidos.

Esquema 6-4

Do material citado, para unha valoración empregaría o **matraz erlenmeyer**, a **bureta** e a **pipeta**.

Por exemplo, para valorar unha disolución de hidróxido de sodio con ácido clorhídrico de concentración coñecida, enchería con ácido clorhídrico a bureta, colocada nun soporte,. Con axuda da pipeta extraería un volume coñecido do NaOH, por exemplo 10 ml, e verteríao no matraz erlenmeyer. Despois de engadirle unhas gotas de fenolftaleína ao contido do matraz, deixaría caer o ácido sobre a base, axitando ata que o cambio de cor da fenolftaleína indicase o punto de equivalencia, intre no que pecharía a chave da bureta. Anotado o volume de ácido gastado, faría os cálculos tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Ecuación na que só se descoñece a concentración da base: o hidróxido de sodio valorado.

40. Explica detalladamente, describindo o material: a) ¿Como prepararías no laboratorio unha disolución de hidróxido de sodio 0,1 M dispoñendo de hidróxido de sodio (sólido en lentellas)? b) ¿Como valorarías a disolución alcalina anterior dispoñendo de ácido clorhídrico valorado 0,1 M? (Selectividade COU. Xuñ-99)

Resolución:

a) Queremos preparar unha disolución de NaOH 0,1 M, entón o primeiro que necesitamos decidir é o volume que imos preparar, por exemplo, 0,5 litros. Unha vez decidido esto, necesitaremos un matraz aforado deste volume (0,5 l). A continuación facemos cálculos:

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto NaOH}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Para preparar esta disolución necesitamos 0,05 moles de NaOH. Como dispoñemos de NaOH puro e sólido, só temos que converter os moles a gramos para saber a cantidade de composto que temos que pesar:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$0,05 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 2 \text{ g de NaOH}$$

Con axuda dunha **balanza** pesamos 2 g de hidróxido de sodio, empregando un **vidro de reloxo** para depositar o reactivo e unha **espátula** para collelo. Con axuda dun **frasco lavador**, arrastramos o hidróxido de sodio con auga ata un **vaso de precipitados**. Engadimos máis auga (sen exceder os 500 ml finais) e axitamos cunha **variña de vidro** ata que o hidróxido de sodio se disolva. A continuación botamos o contido do vaso ao **matraz aforado** de 500 ml e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo. As últimas gotas engadiranse cun **contagotas** para non exceder o aforo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para finalizar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: NaOH 0,1 M.

b) Para valorar a disolución alcalina anterior comezariamos por suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta échese co ácido clorhídrico 0,1 M. Despois, cunha pipeta, cóllese un volume coñecido do NaOH, por exemplo, 10 ml, e deposítanse nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de fenolftaleína. O contido do matraz será rosado. Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer o ácido sobre o seu contido, a modiño, ata que a fenolftaleína cambie de cor (desapareza a cor). Neste intre péchase a chave da bureta porque xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volume de ácido que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Coñecemos todo menos a normalidade da base, que se calcula con esta ecuación.

41. Explica detalladamente: a) ¿Como prepararías no laboratorio unha disolución de ácido clorhídrico 1 M, a partir de ácido clorhídrico de 38 % en peso e densidade = 1,19 g/cm³. b) ¿Como valorarías esta disolución? Describe o material empregado e realiza os correspondentes cálculos. (Selectividade COU. Set-99)

Resolución:

a) En primeiro lugar temos que decidir canto ácido clorhídrico 1 M imos preparar. Suporemos que imos preparar 1 litro deste ácido, para o que necesitamos un **matraz aforado** de 1 litro.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HCl)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$1 = \frac{n}{1} \Rightarrow n = 1 \text{ mol de HCl}$$

Temos que coller este mol de HCl no reactivo do 38 % en HCl. Calculamos o volume desta disolución que necesitamos:

$$M_r(\text{HCl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5$$

$$1 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{38 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,19 \text{ g de disolución}} = 80,7 \text{ cm}^3$$

Necesitamos 80,7 cm³ do ácido comercial, que collemos cunha **probeta** e na vitrina de gases. A continuación botamos o ácido no matraz aforado de 1 litro e completamos con auga (empregando un frasco lavador) ata o aforo, facendo uso dun **contagotas** cando se estea acadando este para non rebordalo. Tapamos o matraz, axitamos e xa temos a disolución. Para finalizar debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HCl 1 M.

b) En primeiro lugar hai que suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta échese cunha base de concentración perfectamente coñecida, por exemplo, hidróxido de sodio 1 M. Despois, cunha pipeta, cóllese un volume coñecido do ácido clorhídrico que queremos valorar, por exemplo, 10 ml, e deposítase nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de fenolftaleína. O contido do matraz será incoloro. Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer a base sobre o ácido ata que a fenolftaleína cambie de cor (apareza cor rosada). Neste intre péchase a chave da bureta: xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volume de base que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

42. Dispónse dunha mostra de 2,0 g dun hidróxido de bario comercial que se dissolve na auga ata que o volume de disolución é de 100,0 cm³. Ao valorar 10 cm³ desta disolución con ácido clorhídrico 0,2 M, necesítanse 10,5 cm³ do ácido para acadar o punto de equivalencia. ¿Cal é a porcentaxe de pureza da mostra?

Resolución:

Cando se valora o hidróxido de bario con ácido clorhídrico, sabemos que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

O ácido clorhídrico ten valencia 1, polo que a súa normalidade coincide coa molaridade. Substituíndo:

$$0,2 \cdot 10,5 = N_b \cdot 10$$

$$N_b = 0,21 \text{ N}$$

A valencia do Ba(OH)₂ é 2, entón:

$$N = M \cdot \text{valencia}$$

$$0,21 = M \cdot 2$$

$$M = 0,105 \text{ mol/l}$$

Agora podemos calcular os gramos de hidróxido de bario que hai nos 100 cm³:

$$0,1 \text{ L de disolución} \cdot \frac{0,105 \text{ mol de Ba(OH)}_2}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{171 \text{ g Ba(OH)}_2}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = 1,8 \text{ g de Ba(OH)}_2$$

Sabemos que nos 2,0 g de hidróxido de bario comercial que se disolveron hai 1,8 g de hidróxido de bario puro, entón podemos calcular a porcentaxe de pureza da mostra:

$$\% \text{ de pureza} = \frac{\text{masa de composto puro}}{\text{masa total}} \cdot 100 = \frac{1,8}{2,0} \cdot 100 = \mathbf{90 \%}$$

PROBLEMAS E CUESTIÓNS DE SELECTIVIDADE

- Disólvense na auga 11,2 l de $\text{NH}_3(\text{g})$ medidos a 1 atmosfera de presión e 25 °C, obténdose 1 L de disolución. a) Acha a concentración do NH_3 na auga. b) Determina a concentración de NH_4^+ e OH^- na disolución. c) Calcula o pH da disolución resultante. Datos $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. (Set-96)

Resolución:

a) Comezamos por calcular o número de moles de amoníaco gasoso, supoñendo que se comporta como gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

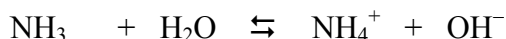
$$1 \cdot 11,2 = n \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$n = 0,46 \text{ mol NH}_3$$

Estes moles disólvense en auga de xeito que o volume da disolución é 1 litro, do que calculamos a concentración inicial do amoníaco na auga:

$$[\text{NH}_3] = \frac{\text{moles de NH}_3}{\text{litros de disolución}} = \frac{0,46}{1} = \mathbf{0,46 \text{ mol/l}}$$

b) O amoníaco en disolución acuosa ionízase segundo o equilibrio:



$$c_0) \quad 0,46$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,46 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,46 - x}$$

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x - 8,28 \cdot 10^{-6} = 0$$

Ao resolver a ecuación, obtemos que $x = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Esta é a concentración de ións hidroxilo e dos ións amonio no equilibrio:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \mathbf{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

c) Sabemos que $[\text{OH}^-] = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, entón podemos calcular o pOH e del o pH :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log(2,9 \cdot 10^{-3}) = 2,5$$

A 25 °C:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

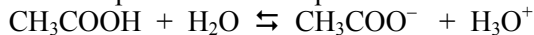
$$\text{pH} + 2,5 = 14$$

$$\text{pH} = \mathbf{11,5}$$

- A 25 °C a porcentaxe de ionización dunha disolución acuosa de ácido etanoico (ácido acético) 0,101 M é do 0,99 %. Calcula: a) O pH desta. b) A constante de ionización do ácido etanoico (ácido acético) a dita temperatura. (Set-96)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio de ionización do ácido acético:



$$c_0) \quad 0,101$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,101 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

A partir do grao de ionización podemos calcular x:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad ionizada}}{\text{cantidad inicial}} \cdot 100$$

$$0,99 = \frac{x}{0,101} \cdot 100 \Rightarrow x = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Xa coñecemos a concentración de ións oxonio que nos permite calcular o pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (10^{-3}) = 3$$

b) Formulamos a expresión da constante de ionización do ácido etanoico e substituímos nela os datos coñecidos:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,101 - x} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{0,101 - 10^{-3}} =$$

$$K_a = 10^{-5}$$

- **Deséxanse preparar 2,0 L dunha disolución de ácido nítrico que posúe un $pH = 1,0$; partindo dun produto comercial que é do 69 %, en peso, e densidade = 1,4 g/ml. Indica o procedemento que se debe seguir, describe o material que empregarías e realiza os cálculos necesarios. (Set-96)**

Resolución:

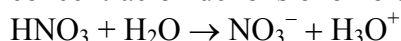
A disolución que se quere preparar ten $pH = 1$, entón podemos calcular a concentración de ións oxonio que terá a dita disolución:

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$$

Como o ácido nítrico é un ácido forte, podemos considerar que está totalmente ionizado e que a concentración de ións oxonio é a mesma que a concentración de ácido nítrico:



$$[\text{HNO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$$

Queremos preparar HNO_3 0,1 M. Se o volume que queremos preparar é 2,0 L, no laboratorio debemos ter un matraz aforado de 2 litros.

$$M = \frac{\text{número de moles de soluto (HNO}_3\text{)}}{\text{litros de disolución}}$$

$$0,1 = \frac{n}{2} \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol de HNO}_3$$

Necesitamos 0,2 moles de HNO_3 que colleremos do ácido comercial. O ácido comercial é unha disolución líquida dun 69 % en HNO_3 e de 1,4 g/ml de densidade. Calculamos o volume desta disolución que contén 0,2 moles de HNO_3 :

$$M_r(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 16 \cdot 3 = 63$$

$$0,2 \text{ mol de HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ g de HNO}_3}{1 \text{ mol de HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{69 \text{ g de HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{1,4 \text{ g de disolución}} = \mathbf{13,0 \text{ ml}}$$

Necesitamos 13 ml do ácido comercial, que colleremos, dentro da vitrina de gases, cunha **probeta** ou cunha **pipeta**. A continuación botamos o ácido no **matraz aforado** de 2 litros e completamos con auga (que botamos cun **frasco lavador**) ata o aforo, empregando un **contagotas** cando se estea acadando este para non excedelo. Tapamos o matraz, axitamos, e xa temos a disolución. Para rematar, debemos botar a disolución obtida nun frasco e etiquetala: HNO_3 0,1 M.

- **Explica detalladamente cómo se obtería no laboratorio a concentración dunha disolución de ácido clorhídrico que é aproximadamente 1 M, empregando unha disolución de hidróxido de sodio, exactamente 0,01 M. Nomea o material empregado e a forma de realizar os cálculos. (Xuñ-97)**

Resolución:

En primeiro lugar hai que suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta échese coa disolución de hidróxido de sodio de concentración perfectamente coñecida (0,01 M). Despois, cunha pipeta, cóllese un volume coñecido do ácido clorhídrico que queremos valorar, por exemplo 10 ml, e deposítase nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de fenolftaleína. O contido do matraz será incoloro. Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer a base sobre o ácido ata que a fenolftaleína cambie de cor (apareza cor rosada). Neste intre péchase a chave da bureta: xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volume de base que se gastou (V_{base}).

No punto de equivalencia o número de equivalentes de ácido e de base son iguais, polo tanto:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Tanto o ácido clorhídrico como o hidróxido de sodio teñen valencia 1, polo que a súa normalidade coincide coa molaridade. Substituíndo:

$$M_a \cdot 10 = 0,01 \cdot V_{\text{base}}$$

O único dato descoñecido é a molaridade do ácido clorhídrico e que obtemos facendo os cálculos.

- **Dispoñemos de tres frascos, sen etiquetar, que sabemos que corresponden a tres disolucións acuosas: Tetraoxosulfato(VI) de amonio [sulfato de amonio]; Trioxonitrato(V) de potasio [nitrato de potasio] e oxobromato(I) de sodio [hipobromito de sodio]. ¿Como poderíamos distinguilos axudándonos do papel indicador ácido-base. Razona a resposta. (Set-97)**

Resolución:

Nos tres frascos temos disolucións acuosas de sales que están dissociadas en ións e, dependendo de se hai reacción entre algúns destes ións e a auga, a disolución pode ser neutra, ácida ou básica. Collendo unha gota de cada disolución e colocándoa sobre un anaco de papel indicador obtemos unha cor que nos indica o *pH* de xeito aproximado. Se sabemos se as disolucións son ácidas, básicas ou neutras podemos identificalas:

1º) O sulfato de amonio en disolución acuosa disóciase segundo:



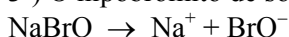
Como o ácido sulfúrico é un ácido moi forte, a súa base conxugada, o ión sulfato, será unha base moi débil que non se hidroliza. O ión amonio é o ácido conxugado dunha base débil, o amoníaco, entón será un ácido relativamente forte que reaccionará coa auga cedendo ións H^+ , do que resulta un ***pH* ácido**.

2º) O nitrato de potasio en disolución acuosa disóciase segundo:



Como o ácido nítrico é un ácido moi forte, a súa base conxugada, o ión nitrato, é unha base moi débil. O ión K^+ procede do hidróxido de potasio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. Polo tanto, ningún dos ións reacciona coa auga e a concentración de ións H_3O^+ e OH^- da disolución será a que provén da autoionización da auga, do que resulta un ***pH* neutro**.

3º) O hipobromito de sodio en disolución acuosa disóciase segundo:



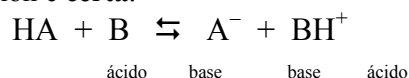
O ión Na^+ procede do hidróxido de sodio, base moi forte, polo que é un ácido moi débil que non se hidroliza. O ión hipobromito, BrO^- , procede do ácido hipobromoso, que é un ácido débil, polo que se comporta como base relativamente forte, captando protóns da auga, do que resulta un ***pH* básico**.

- **Indica razoadamente, segundo a teoría de Brönsted, se as seguintes afirmacións son certas ou falsas: a) Un ácido e a súa base conxugada reaccionan entre si dando unha disolución neutra. b) Un ácido e a súa base conxugada difiren nun protón. Pon un exemplo. c) A base conxugada dun ácido forte é unha base forte. Pon un exemplo. (Set-98)**

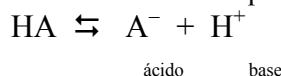
Resolución:

a) Segundo a teoría de Brönsted, cando un ácido cede un protón prodúcese unha especie, a súa base conxugada, que poderá captar de novo un protón para rexenerar o ácido. Polo tanto un ácido e a súa base conxugada son dous compoñentes do mesmo equilibrio que nunca poden dar unha reacción de neutralización. A afirmación é **falsa**.

b) Segundo a teoría de Brönsted, cando un ácido cede un protón prodúcese unha especie que poderá captar de novo un protón para rexenerar ácido. Esta especie será a base conxugada dese ácido. A única diferenza entre as dúas especies é un protón e a afirmación é **certa**.



c) Segundo a teoría de Brönsted o equilibrio que orixina un ácido será do tipo:



Canto máis forte sexa un ácido máis desprazado estará o seu equilibrio cara aos produtos ou máis tendencia a ceder ións H^+ . Polo tanto, máis débil será a súa base conxugada: menos desprazado o equilibrio cara á esquerda ou menos tendencia a captar ións H^+ . Entón, a base conxugada dun ácido forte é unha base débil e a afirmación é **falsa**.

- **Cando se acada o punto de equivalencia nunha valoración ácido-base, explica razoadamente se cada unha das seguintes afirmacións é certa ou non: a) O número de moles de ácido e de base que reaccionaron son iguais. b) O *pH* da disolución formada pode ser distinto de 7. c) Os volumes de ácido e de base consumidos son iguais. (Xuñ-99)**

Resolución:

a) Chámase punto de equivalencia ao momento no que unha reacción de neutralización é completa. No punto de equivalencia sempre se cumpre que o número de equivalentes de ácido é igual ao número de equivalentes de base, pero o número de moles de ácido non sempre é igual ao número de moles de base, dependerá da estequiometría da reacción. A afirmación é **falsa**.

b) En valoracións de ácido débil e base forte ou de ácido forte e base débil, o *pH* no punto de equivalencia non é o correspondente a unha disolución neutra (7 a 25 °C), xa que hai hidrólise do sal resultante. A frase é **certa**.

c) No punto de equivalencia sempre se cumpre que o número de equivalentes de ácido é igual ao número de equivalentes de base: $N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$. Polo tanto, os volúmenes de ácido e de base consumidos só serán iguais cando teñan a mesma normalidade. A afirmación é **falsa**.

- **¿Para que serve un matraz erlenmeyer? ¿E un matraz kitasato? ¿E unha bureta? ¿E unha pipeta? Fai un debuxo esquemático de cada un. Do material citado anteriormente, ¿cal utilizarías e como o empregarías nunha valoración? Explica con exemplo. (Xuñ-99)**

Resolución:

Un matraz erlenmeyer serve para realizar reaccións nel.

Un matraz kitasato serve para facer filtracións ao baleiro, uníndoo a un funil Buchner a través dun tapón de goma furado e conectándoo a unha trompa de baleirado.

Unha bureta serve para medir volumes de líquido engadido.

Unha pipeta serve para coller volumes coñecidos de líquidos.

Esquema 6-4

Do material citado, para unha valoración empregaría o **matraz erlenmeyer**, a **bureta** e a **pipeta**.

Por exemplo, para valorar unha disolución de hidróxido de sodio con ácido clorhídrico de concentración coñecida, enchería con ácido clorhídrico a bureta, colocada nun soporte. Con axuda da pipeta extraería un

volumen coñecido do NaOH, por exemplo 10 ml, e verteríao no matraz erlenmeyer. Despois de engadirle unhas gotas de fenolftaleína ao contido do matraz, deixaríase caer o ácido sobre a base, axitando ata que o cambio de cor da fenolftaleína indicase o punto de equivalencia, intrese no que pecharíase a chave da bureta. Anotado o volumen de ácido gastado, faríase os cálculos tendo en conta que no punto de equivalencia:

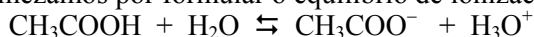
$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Ecuación na que só se descoñece a concentración da base: o hidróxido de sodio valorado.

- Unha disolución de CH₃-COOH 0,2 M está ionizada ao 0,95 %. Calcula: a) As concentracións de CH₃-COOH e de H₃O⁺ no equilibrio. b) A constante de ionización do ácido. (Set-99)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio de ionización do ácido acético:



$$c_0) \quad 0,2$$

$$c_{\text{eq}}) \quad 0,2 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

A partir do grao de ionización podemos calcular x:

$$\alpha = \frac{\text{cantidade ionizada}}{\text{cantidade inicial}} \cdot 100$$

$$0,95 = \frac{x}{0,2} \cdot 100 \Rightarrow x = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Coñecido x, podemos calcular as concentracións de CH₃COOH e de H₃O⁺ no equilibrio:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 - x = 0,2 - 2 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,198 \text{ mol/l}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \mathbf{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

b) Formulamos a expresión da constante de ionización do ácido etanoico e substituímos nela os datos coñecidos:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{(2 \cdot 10^{-3})^2}{0,198} = \mathbf{2 \cdot 10^{-5}}$$

- Explica cómo determinarías no laboratorio a concentración dunha disolución básica problema por medida dos volumes empregados do ácido e da base. Indica o material empregado e o procedemento seguido. (Set-99)

Resolución:

Habería que facer unha volumetría ou valoración ácido-base. Para isto comézase por suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta énchese cunha disolución dun ácido de concentración perfectamente coñecida. Despois, cunha pipeta, cóllese un volumen coñecido da base, por exemplo 10 ml, e depositase nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de indicador (por exemplo fenolftaleína que lle daría unha cor rosada). Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer, a modioño, o ácido sobre a base ata que o indicador cambie de cor (se é fenolftaleína, ata que desapareza a cor). Neste intrese péchase a chave da bureta porque xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volumen de ácido que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Coñecemos todo menos a normalidade da base, que se calcula con esta ecuación.

- a) Dispoñemos no laboratorio dun frasco que contén unha disolución de NaOH 0,1 M que quedou destapada durante 30 días. Esta disolución preparáramola a partir de NaOH comercial, en lentillas, que tamén temos no laboratorio nun frasco perfectamente pechado. ¿Podemos

considerar correcta a concentración da disolución de NaOH? ¿Por que? b) No caso de querer valorar a disolución, describe o material, reactivos e procedemento. (Xuñ-00)

Resolución:

a) Non se pode considerar correcta a concentración da disolución de NaOH, xa que, ademais dos erros experimentais que puideramos cometer cando se preparou a disolución, ao estar destapada durante varios días, é probable que parte do disolvente se evaporse modificando a concentración da disolución.

b) Se se quere valorar a disolución debemos comezar por suxeitar unha bureta a un soporte mediante unha noz e unha pinza. A bureta énchese cunha disolución dun ácido de concentración perfectamente coñecida, por exemplo, ácido clorhídrico 0,1 M. Despois, cunha pipeta, cóllese un volume coñecido do hidróxido de sodio, por exemplo, 10 ml, e depositase nun matraz erlenmeyer, engadíndolle unhas gotas de indicador (por exemplo fenolftaleína que lle daría unha cor rosada). Colócase o erlenmeyer debaixo da bureta e déixase caer, a modiño, o ácido sobre a base ata que o indicador cambie de cor (se é fenolftaleína ata que desapareza a cor). Neste intre péchase a chave da bureta porque xa se acadou o punto de equivalencia. Anótase o volume de ácido que se gastou e fanse os cálculos, tendo en conta que no punto de equivalencia:

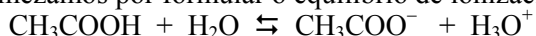
$$N_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Coñecemos todo menos a normalidade da base, que se calcula con esta ecuación.

- A 25 °C o grao de ionización dunha disolución acuosa de ácido etanoico [ácido acético] 0,101 M vale $\alpha = 0,0099$. Calcula o *pH* desta e a constante de ionización do ácido etanoico a dita temperatura. (Xuñ-00)

Resolución:

a) Comezamos por formular o equilibrio de ionización do ácido acético:



$$\begin{array}{ccccccc} c_0) & 0,101 & & & & & \\ c_{\text{eq}}) & 0,101 - x & & x & & & x \end{array}$$

A partir do grao de ionización podemos calcular x:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad ionizada}}{\text{cantidad inicial}} \cdot 100$$

$$0,99 = \frac{x}{0,101} \cdot 100 \Rightarrow x = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Xa coñecemos a concentración de ións que nos permite calcular o *pH*:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (10^{-3}) = 3$$

b) Formulamos a expresión da constante de ionización do ácido etanoico e substituímos nela os datos coñecidos:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,101 - x} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{0,101 - 10^{-3}} = 10^{-5}$$

- Explica detalladamente (material e procedementos) cómo se poden recoñecer ácidos e bases no laboratorio. (Set-00)

Resolución:

Para recoñecer ácidos e bases no laboratorio procédese á determinación do *pH* mediante:

- a) Aparellos chamados **pH-metros**, que dan valores de pH bastante exactos. O seu uso consiste en somerxer o pH-metro na disolución que queremos recoñecer e anotar o valor do pH .
- b) Substancias chamadas **indicadores**, que informan do pH de xeito aproximado. Os indicadores son disolucións dalgúns colorantes complexos cunha cor que depende do pH do medio. Cada indicador ten un intervalo de pH dunhas dúas unidades que se chama intervalo de viraxe. Para empregar o indicador debemos engadir unhas gotas deste a un tubo de ensaio que conteña unha pequena cantidade da disolución que imos recoñecer. A cor obtida indica se o pH é maior ou menor que o do intervalo de viraxe do indicador.
- c) **Papel indicador**, que é unha mestura de varios indicadores que teñen como soporte unha tira de papel. Por ser unha mestura, terá distintos cambios de cor segundo o pH . Collendo, por exemplo cunha varinha de vidro, unha gota da disolución que imos recoñecer e colocándoa sobre un anaco de papel indicador, obtemos unha cor que nos indica o pH de xeito aproximado (hai unha táboa de cores de referencia).

En todos os casos, unha vez obtido o pH aproximado debemos lembrar que a 25 °C:

Disolución ácida: $pH < 7$

Disolución neutra: $pH = 7$

Disolución básica: $pH > 7$

- **Define brevemente o concepto de disolución reguladora e sinala entre os seguintes pares de substancias, o ou os que formarán unha disolución reguladora: a) Ácido clorhídrico/cloruro de sodio. b) Ácido cianhídrico/cianuro de potasio. c) Ácido nítrico [trioxonitrato(V) de hidróxeno]/nitrato de amonio [trioxonitrato(V) de amonio]. d) Hidróxido de amonio/cloruro de amonio. Xustifica brevemente a resposta. (Set-00)**

Resolución:

Unha disolución reguladora é unha disolución na que o seu pH se modifica moi pouco cando se lle engaden cantidades moderadas de ácidos e bases.

As disolucións reguladoras están formadas por un ácido débil e un sal da súa base conxugada ou por unha base débil e un sal do seu ácido conxugado, en concentracións relativamente altas de cada especie. Segundo esto, dos pares citados:

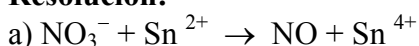
- a) Ácido clorhídrico/cloruro de sodio: **non** é unha disolución reguladora porque o ácido clorhídrico é un ácido forte.
- b) Ácido cianhídrico/cianuro de potasio: é unha **disolución reguladora** formada por un ácido débil (ácido cianhídrico) e un sal da súa base conxugada (cianuro de potasio).
- c) Ácido nítrico/nitrato de amonio: **non** é unha disolución reguladora porque o ácido nítrico é un ácido forte.
- d) Hidróxido de amonio/cloruro de amonio: é unha **disolución reguladora** formada por unha base débil (hidróxido de amonio) e un sal do seu ácido conxugado (cloruro de amonio).

TEMA 7: REACCIÓNS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRÓNS

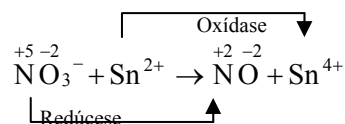
1. Axusta, polo método ión-electrón, as seguintes ecuacións en forma iónica:

- $\text{NO}_3^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{NO} + \text{Sn}^{4+}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{S} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_2$
- $\text{Br}^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2$
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{BiO}_3^- + \text{Cl}^-$ (en medio básico)
- $\text{ClO}_3^- + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$
- $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{OH}^-$ (en medio básico)

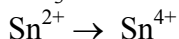
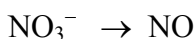
Resolución:



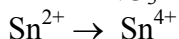
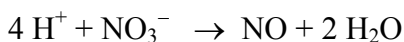
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



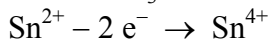
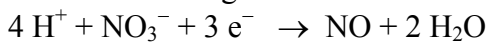
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



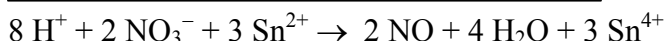
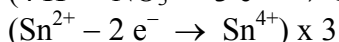
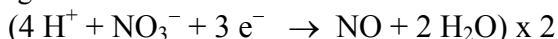
Axustamos a masa:



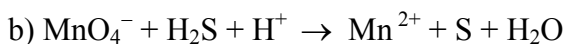
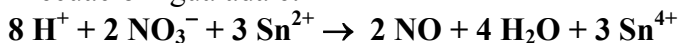
Axustamos a carga:



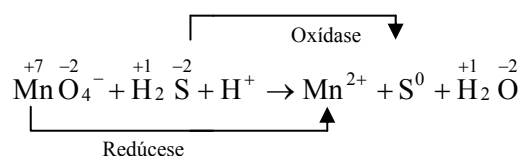
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



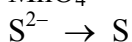
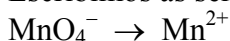
A ecuación igualada é:



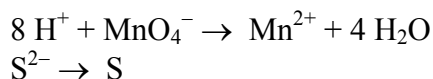
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



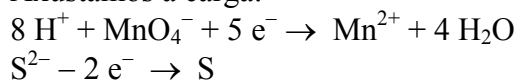
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



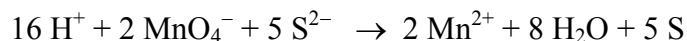
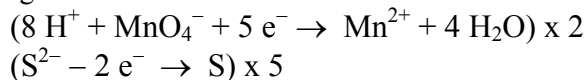
Axustamos a masa:



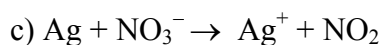
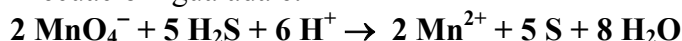
Axustamos a carga:



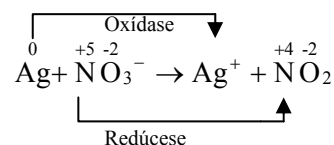
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



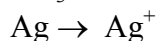
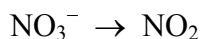
A ecuación igualada é:



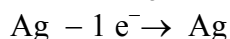
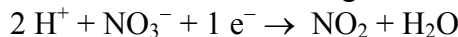
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



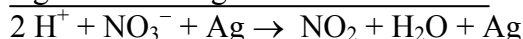
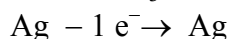
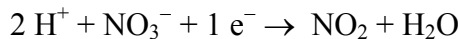
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



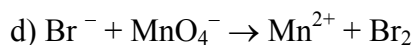
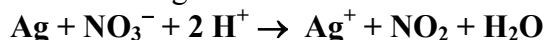
Axustamos a masa e a carga:



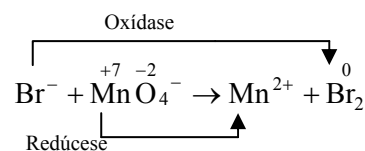
O número de electróns nas dúas semirreaccións é igual, polo que xa se poden sumar:



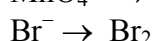
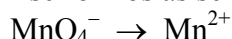
A ecuación igualada é:



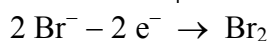
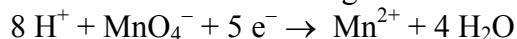
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



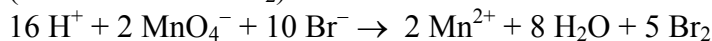
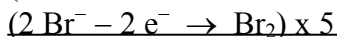
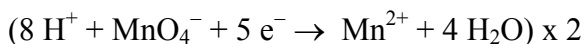
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



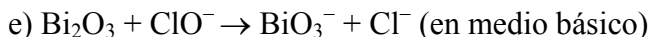
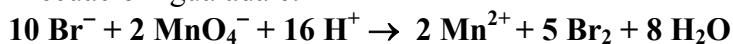
Axustamos a masa e a carga:



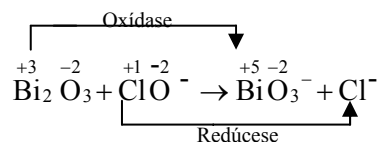
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



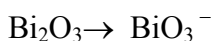
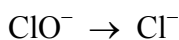
A ecuación igualada é:



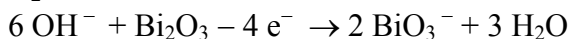
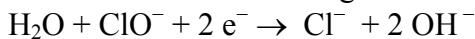
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



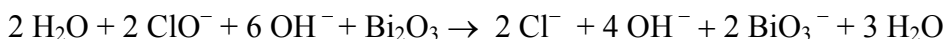
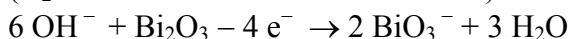
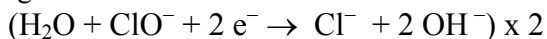
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



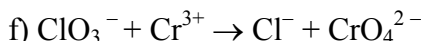
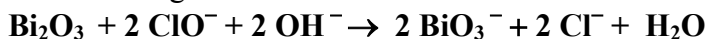
Axustamos a masa e a carga:



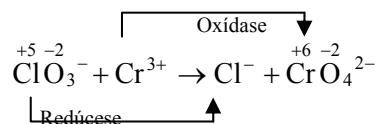
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



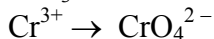
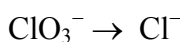
A ecuación igualada é:



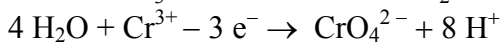
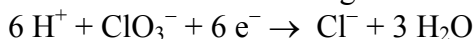
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



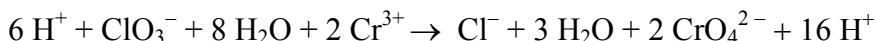
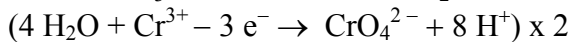
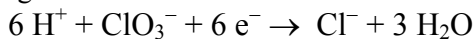
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



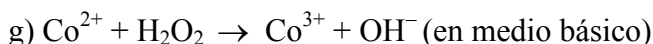
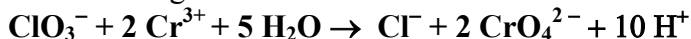
Axustamos a masa e a carga:



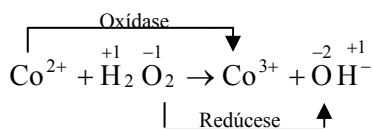
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



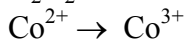
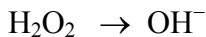
A ecuación igualada é:



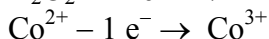
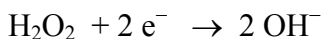
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



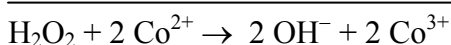
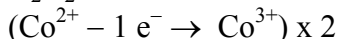
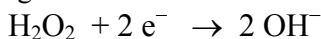
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



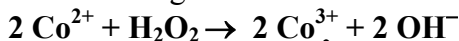
Axustamos a masa e a carga:



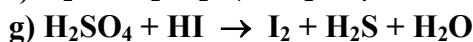
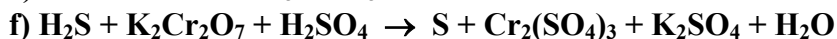
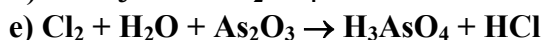
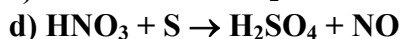
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



A ecuación igualada é:



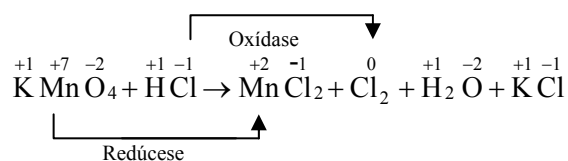
2. Axusta as seguintes ecuacións redox:



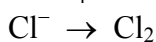
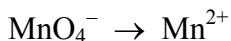
Resolución:



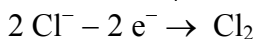
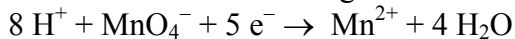
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



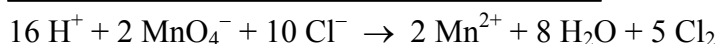
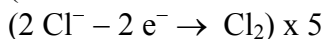
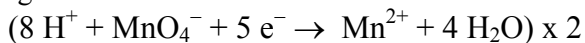
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



Axustamos a masa e a carga:



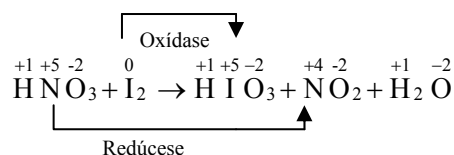
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



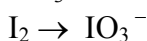
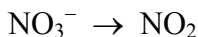
Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, se engadimos os elementos que actuaron como espectadores:



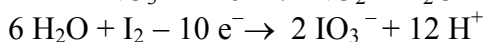
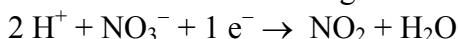
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



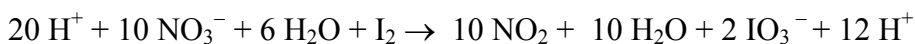
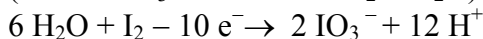
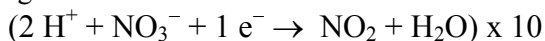
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



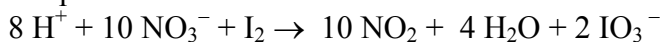
Axustamos a masa e a carga:



Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



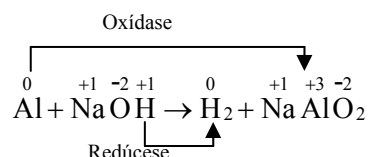
Simplificando:



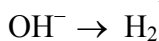
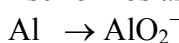
Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, se engadimos os elementos que actuaron como espectadores:



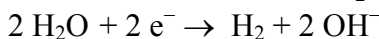
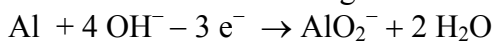
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



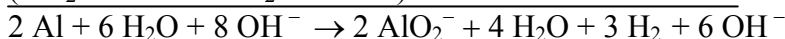
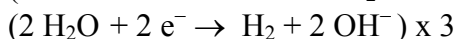
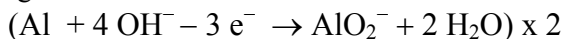
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



Axustamos a masa e a carga:



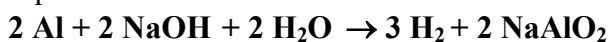
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:

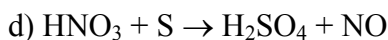


Simplificando:

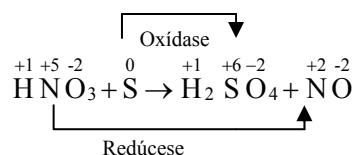


Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, se engadimos os elementos que actuaron como espectadores:

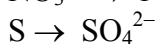
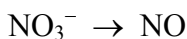




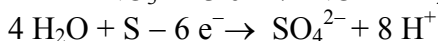
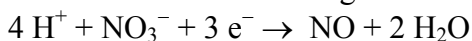
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



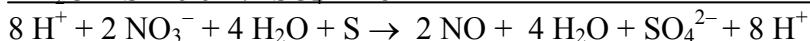
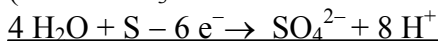
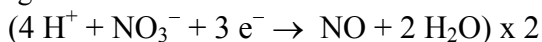
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



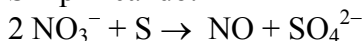
Axustamos a masa e a carga:



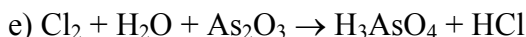
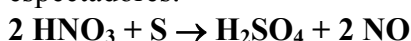
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



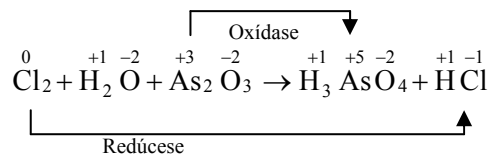
Simplificando:



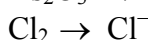
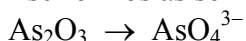
Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores:



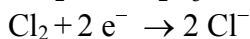
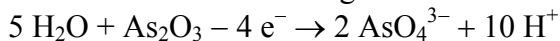
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



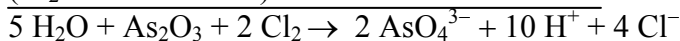
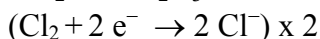
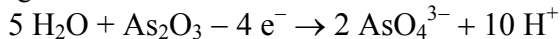
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



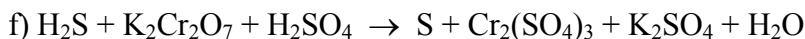
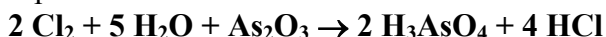
Axustamos a masa e a carga:



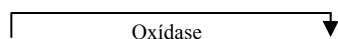
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



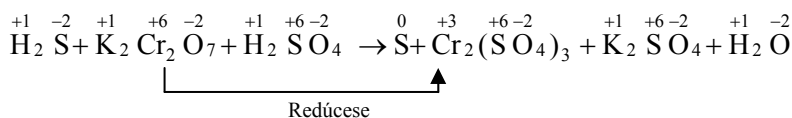
Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores:



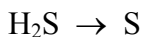
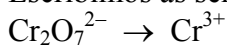
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



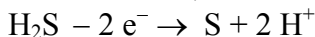
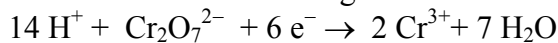
QUIMICA 2º BACHARELATO
EXERCICIOS RESOLTOS



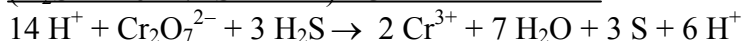
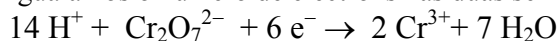
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



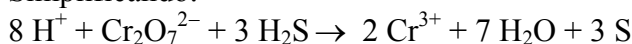
Axustamos a masa e a carga:



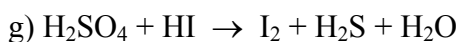
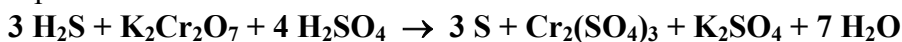
Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



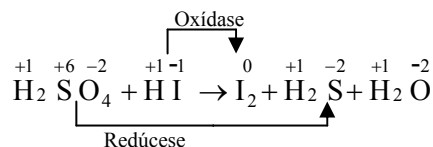
Simplificando:



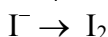
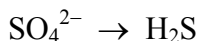
Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores:



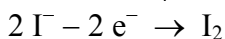
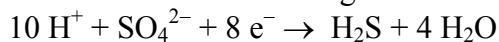
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



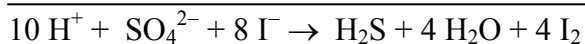
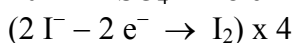
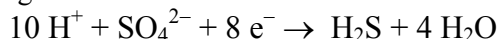
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



Axustamos a masa e a carga:



Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:

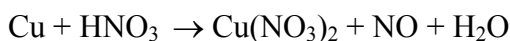


Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores:

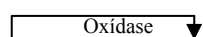


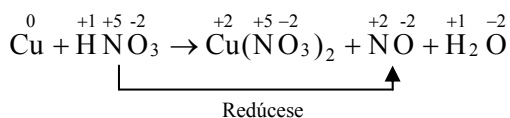
3. Para a reacción $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. a) Señala o oxidante e o reductor. b) Axusta a reacción. c) ¿Cantos moles de electróns se producen por mol de cobre oxidado? (*Selectividade COU. Xuñ-95*)

Resolución:



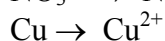
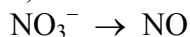
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



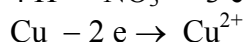
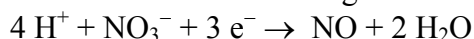


a) O **oxidante** é o que se reduce, polo tanto o **ácido nítrico**.
O **reductor** é o que se oxida, polo tanto o **cobre**.

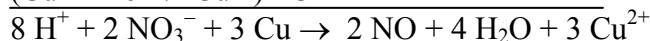
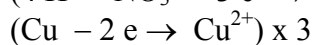
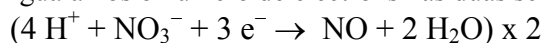
b) Para axustar a reacción polo método do ión-electrón, escribimos as semirreaccións en forma iónica:



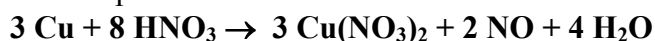
Axustamos a masa e a carga:



Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumámoslas:



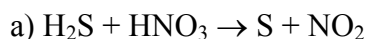
Por último, obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores:



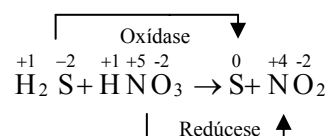
b) Observando a semirreacción de oxidación do cobre: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, vemos que por cada mol de cobre oxidado prodúcese **2 moles de electróns**.

4. Dada a reacción $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2$. a) Axusta a reacción. b) Indica razoadamente se algunha das especies que interveñen nela se oxida. (Selectividade COU. Xuñ-96)

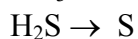
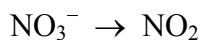
Resolución:



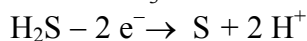
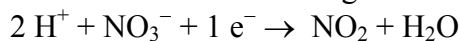
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cál se reduce:



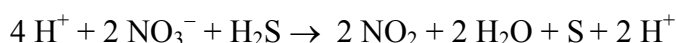
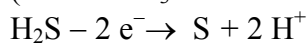
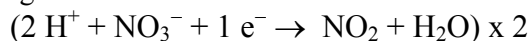
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



Axustamos a masa e a carga:



Iguálase o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:

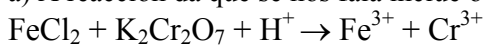


Simplificando:

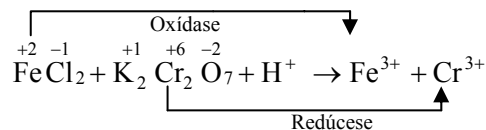
ecuación da reacción; b) calcula a molaridade da disolución de cloruro de ferro(II). (*Selectividade COU. Xuñ-92*)

Resolución:

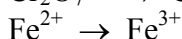
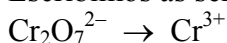
a) A reacción da que se nos fala inclúe o proceso:



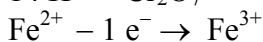
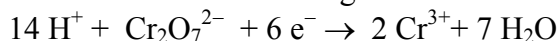
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cal se reduce:



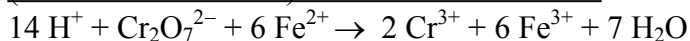
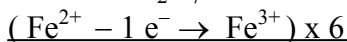
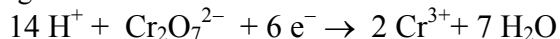
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



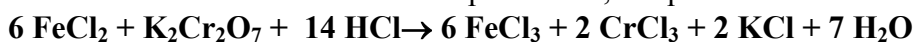
Axustamos a masa e a carga:



Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores. Teremos en conta que nos produtos teremos os ións cloruro que acompañaban ao ferro nos reactivos e como medio ácido imos poñer HCl, no que tamén temos estes ións:



b) Realizamos os cálculos estequiométricos a partir da ecuación axustada do proceso:

$$64,4 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,35 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{6 \text{ mol FeCl}_2}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,135 \text{ mol FeCl}_2$$

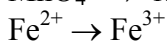
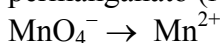
Os moles de FeCl₂ estaban en 100 ml de disolución acuosa (0,1 litros), entón podemos calcular a molaridade desta disolución:

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} = \frac{0,14}{0,1} = 1,4 \text{ M}$$

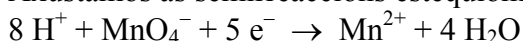
7. A 1,2 g dun mineral de ferro engádeselle ácido sulfúrico diluído [tetraoxosulfato(VI) de hidróxeno], co cal todo o ferro que contén o mineral disólvese como ferro(II). Para oxidar este ferro(II) a ferro(III) consúmense 20 ml dunha disolución de permanganato de potasio [tetraoxomanganato(VII) de potasio] 0,10 M. a) Escribe e axusta a reacción iónica, sabendo que o permanganato redúcese a sal de manganeso(II). b) Calcula a porcentaxe de ferro no mineral. (*Selectividade COU. Xuñ-00*)

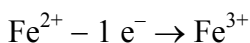
Resolución:

a) Polo enunciado sabemos que neste proceso ten lugar a oxidación do Fe²⁺ a Fe³⁺ ao tempo que se reduce o permanganato (MnO₄⁻) a Mn²⁺. Segundo isto escribimos as dúas semirreaccións en forma iónica:

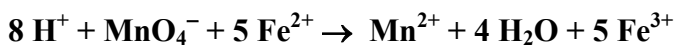
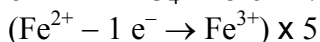
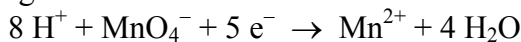


Axustamos as semirreaccións estequiometricamente e electricamente:





Igualamos o número de electróns e sumamos as dúas semirreaccións:



A ecuación iónica xa está axustada.

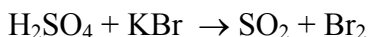
b) Unha vez axustada a ecuación podemos facer os cálculos estequiométricos que nos permitan coñecer canto ferro había no mineral do principio:

$$0,020 \text{ L disolución de KMnO}_4 \cdot \frac{0,1 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} \cdot \frac{55,9 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,56 \text{ g de Fe}$$

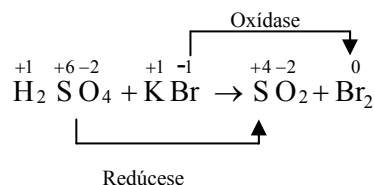
$$\% \text{ de Fe} = \frac{\text{masa de ferro}}{\text{masa de mineral}} \cdot 100 = \frac{0,56}{1,2} \cdot 100 = 47 \%$$

8. O ácido sulfúrico concentrado reacciona co bromuro de potasio transformándose en dióxido de xofre e bromo elemental. Formula e axusta a reacción global polo método ión electrón e determina os equivalentes redox dos compostos oxidante e reductor.

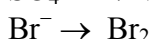
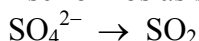
Resolución:



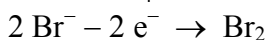
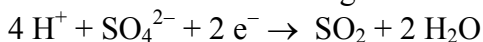
Comezamos escribindo os números de oxidación e determinando qué especie se oxida e cuál se reduce:



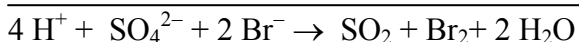
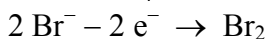
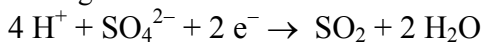
Escribimos as semirreaccións en forma iónica:



Axustamos a masa e a carga:



Xa é igual o número de electróns nas dúas semirreaccións, entón sumamos:



A ecuación igualada é:



Nesta reacción o oxidante é o ácido sulfúrico e o reductor é o bromuro de potasio. Para estas especies, a **masa equivalente ou equivalente-gramo**, é a masa desa especie que é capaz de ceder ou captar un mol de electróns. Polo tanto, podemos coñecer o valor dun equivalente: dividindo a masa dun mol entre o número de electróns gañados ou perdidos no proceso (por cada mol).

$$M_{\text{eq}} = \frac{\text{Masa molar}}{\text{n}^\circ \text{ de electróns transferidos}}$$

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

$$\text{Masa dun equivalente do oxidante: } M_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_r}{n} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$$

$$M_r(\text{KBr}) = 39,1 + 79,9 = 119$$

$$\text{Masa dun equivalente do reductor: } M_{\text{eq}}(\text{KBr}) = \frac{M_r}{n} = \frac{119}{1} = 119 \text{ g}$$

9. Dada a seguinte reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}); \Delta H < 0$. Contesta razoadamente: a) ¿Absórbese ou libérase calor cando ten lugar a reacción? b) ¿Como afecta ao equilibrio unha diminución da temperatura? ¿Como afecta ao equilibrio un aumento de presión? ¿É unha reacción redox? (*Selectividade COU. Set-01*)

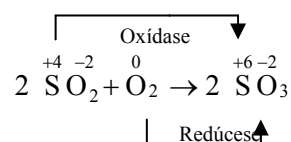
Resolución:

a) Se $\Delta H < 0$, o proceso é exotérmico, polo tanto **despréndese enerxía** cando ten lugar a reacción.

b) Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Segundo este principio, ao diminuír a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou **cara á dereita** neste caso.

Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar a dita modificación. Segundo este principio, ao aumentar a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, **cara á dereita** neste caso.

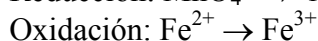
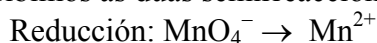
Esta reacción é unha reacción redox: hai unha oxidación e unha redución que se poden apreciar vendo como varían os números de oxidación:



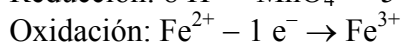
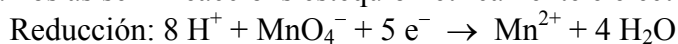
10. En medio ácido o ión MnO_4^{2-} oxida o ión Fe^{2+} a Fe^{3+} . Nese proceso o ión MnO_4^- redúcese a ión Mn^{2+} e ademais fórmase auga. a) Axusta a correspondente ecuación iónica total, indicando as correspondentes semirreaccións de oxidación e redución. b) Calcula a molaridade dunha disolución de FeSO_4 se 10 cm^3 desta disolución consumiron $22,3 \text{ cm}^3$ dunha disolución de KMnO_4 $0,02 \text{ M}$ para a súa oxidación. (*Selectividade COU. Set-01*)

Resolución:

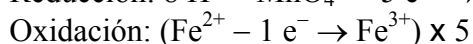
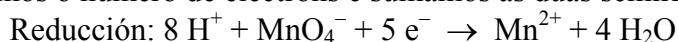
a) Escribimos as dúas semirreaccións en forma iónica:



Axustamos as semirreaccións estequiométricamente e electricamente:



Igualamos o número de electróns e sumamos as dúas semirreaccións:



b) Unha vez axustada a ecuación podemos facer os cálculos estequiométricos:

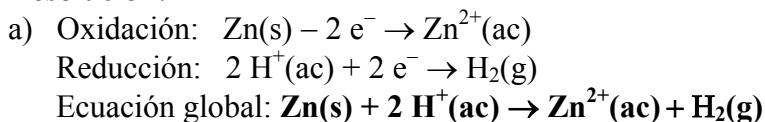
$$0,0223 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,02 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{1 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} \cdot \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol FeSO}_4$$

Os moles de FeSO₄ estaban en 10 ml de disolución acuosa (0,01 litros), entón podemos calcular a molaridade desta disolución:

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} = \frac{2,23 \cdot 10^{-3}}{0,01} = \mathbf{0,223 \text{ M}}$$

11. A introducción dunha lámina de Zn nunha disolución 1 molar de ácido clorhídrico supón a disolución do metal e desprendemento de hidróxeno. a) Escribe a ecuación química do proceso redox que ten lugar. b) Identifica a especie química que actúa como axente oxidante e a que actúa como axente reductor. c) Admitindo que se traballa en condicións estándar, ¿que signo lle asignarías ao valor de E° para o semipar Zn^{2+}/Zn ? (*Selectividade COU. Set-91*)

Resolución:



b) A especie química que actúa como axente **oxidante** é a que se reduce, polo tanto, o ión H^+ . A especie química que actúa como axente **reductor** é a que se oxida, polo tanto, o **Zn**.

c) Dado que ao electrodo normal de hidróxeno se lle asignou un valor nulo en condicións estándar, o semipar Zn^{2+}/Zn debe ter un E° **negativo** porque a súa tendencia a reducirse é menor que a do H^+ , entón o seu potencial normal de redución é menor de cero.

12. Consultando a táboa 7-1, indica razoadamente se, a 25 °C, son verdadeiras ou falsas as afirmacións:

- En disolución acuosa e 1 M, os ións Fe^{3+} oxidan os ións I^- a I_2 , reducíndose os ións Fe^{3+} a Fe^{2+} .
- En disolución acuosa e 1 M, os ións Fe^{3+} oxidan aos ións Br^- a Br_2 , reducíndose eles a Fe^{2+} .
- O ácido sulfúrico diluído reacciona co cobre e despréndese hidróxeno.
- En disolución acuosa e medio ácido, os ións MnO_4^- oxidan os ións Ce^{3+} a Ce^{4+} .
- O ácido sulfúrico diluído reacciona co ouro e obtense sulfato de ouro(III) con desprendemento de hidróxeno.
- O sodio é moi reductor e o fluor un poderoso oxidante.
- O ácido clorhídrico reacciona co magnesio e despréndese hidróxeno.

Resolución:

Se observamos os potenciais de redución das especies implicadas nas afirmacións, lembrando que canto maior sexa o potencial normal de redución maior será a tendencia a reducirse desa especie:

a) $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$

É maior o potencial normal do ferro, polo que é o que se reduce e o iodo, o que se oxida. A afirmación é **verdadeira**.

b) $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$

É maior o potencial normal do bromo, polo que é o que se reduce e o ferro, o que se oxida. A afirmación é **falsa**.

c) $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

Para que o ácido reaccione co cobre, debe de oxidalo ao reducirse os ións H^+ a hidróxeno. Para que ocorrese esto, o cobre debería ter un potencial normal de redución negativo e non o ten. A afirmación é **falsa**.

d) $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,68 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ V}$

A afirmación é **verdadeira** porque o potencial normal do permanganato é maior que o do cerio, este último oxidárase e o primeiro reducirárase.

e) $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,31 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

Para que o ácido reaccione co ouro, debe de oxidalo ao reducirse os ións H^+ a hidróxeno. Para que ocorrese isto, o ouro debería ter un potencial normal de redución negativo e non o ten. A afirmación é **falsa**.

f) $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$; $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$

A afirmación é **verdadeira**. O sodio ten un potencial normal de redución moi baixo, polo tanto ten moita tendencia a oxidarse e será moi reductor. O fluor ten un potencial normal de redución moi alto, polo tanto ten moita tendencia a reducirse e será un poderoso oxidante.

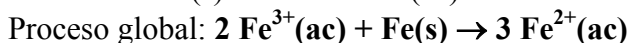
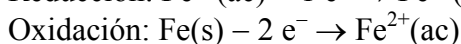
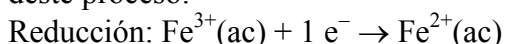
e) $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

Para que o ácido reaccione co magnesio, debe de oxidalo ao reducirse os ións H^+ a hidróxeno. Isto é o que ocorre porque o magnesio ten un potencial normal de redución negativo. A afirmación é **verdadeira**.

13. A unha disolución que contén ións Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} , todos en concentración 1 M, engádenselle limaduras de ferro. Indica, xustificadamente, se ten lugar algunha reacción e, en caso afirmativo, formula as correspondentes ecuacións químicas. $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. (Selectividade COU. Set-92)

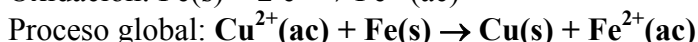
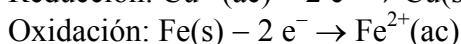
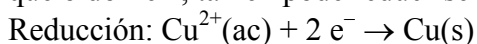
Resolución:

Se observamos os potenciais normais de redución, vemos que o maior é o que corresponde á redución de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Se ten lugar esta redución outra especie, con menor potencial, debe de oxidarse e neste caso como non temos cobre que se poida oxidar a Cu^{2+} ten que oxidarse o ferro a Fe^{2+} . Escribimos a ecuación deste proceso:



Este é o proceso máis probable.

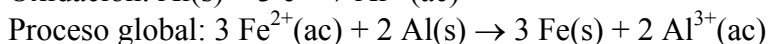
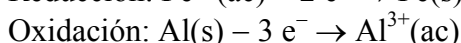
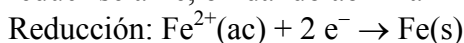
Se observamos de novo os potenciais, atopamos que como o potencial normal de redución do Cu^{2+} é maior que o do Fe^{2+} , tamén pode reducirse o Cu^{2+} a Cu e oxidarse o ferro a Fe^{2+} :



14. a) ¿Que sucedería se se utilizase unha culler de aluminio para axitar unha disolución de nitrato de ferro(II)? b) ¿E se se utilizase unha culler de ferro para axitar unha disolución de aluminio. Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$. (Selectividade COU. Set-94)*

Resolución:

a) Como o potencial normal de redución do Fe^{2+}/Fe é maior que o do Al^{3+}/Al , o Fe^{2+} terá tendencia a reducirse a Fe , oxidando ao Al a Al^{3+} , polo que **a culler disólvese**. O proceso será:



* Cuestión dun exercicio de tres cuestións.

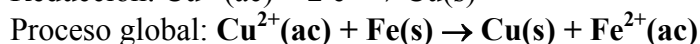
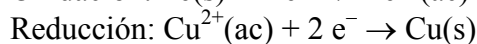
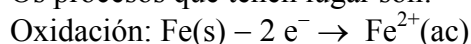
b) Se empregamos unha culler de ferro para axitar unha disolución que contén Al^{3+} , **non haberá reacción** porque a oxidación do ferro ao tempo que se reduce o Al^{3+} non é un proceso espontáneo (tería que ser maior o potencial normal de redución do aluminio).

15. Ao somerxer un cravo de ferro nunha disolución 1 M de tetraoxosulfato(VI) de cobre(II) [sulfato de cobre(II)], obsérvase que sobre o cravo fórmase unha capa avermellada. Interpreta o fenómeno proponendo unha reacción química. Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$. (Selectividade COU. Set-00)

Resolución:

Na disolución hai ións Cu^{2+} do sulfato de cobre(II) e temos o ferro do cravo. O potencial normal de redución do cobre é maior que o do ferro, polo que espontaneamente reducirase o Cu^{2+} a Cu e oxidarase o Fe a Fe^{2+} . Isto explica que sobre o cravo se deposite unha capa avermellada, que se debe ao **depósito de cobre** metálico (Cu).

Os procesos que teñen lugar son:



16. Razona se son verdadeiras ou falsas as seguintes afirmacións: a) Non pode realizarse unha oxidación en ausencia de osíxeno. b) Cando un metal se ioniza oxidase. (Selectividade COU. Set-94)

Resolución:

a) **Falsa.** A oxidación é unha perda de electróns que pode ter lugar en ausencia de osíxeno, sempre que exista outra especie que poida captar os electróns reducíndose.

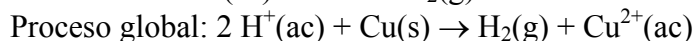
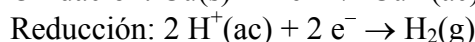
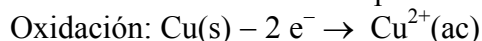
b) **Verdadeira.** Cando un metal se ioniza aumenta a súa carga positiva formando un catión, polo tanto, perde electróns oxidándose.

17. Indica se o cobre metal pode disolverse en ácido clorhídrico 1 M, obténdose cloruro de cobre(II) e hidróxeno molecular. Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ e $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = +0,00 \text{ V}$. Razona a resposta. (Selectividade COU. Xuñ-01)

Resolución:

O ácido clorhídrico 1 M é un ácido forte que libera ións H^+ , de potencial de redución nulo, polo que oxidará aos metais que teñan potencial negativo (menor que cero), disolvéndoos. Os ións H^+ reduciranse con desprendemento de hidróxeno gasoso. Como o potencial de redución do cobre é maior que cero, **non se disolverá en ácido clorhídrico.**

Podemos xustificar o dito supoñendo a oxidación do cobre en medio ácido:



$E^\circ = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0 - 0,34 = -0,34 \text{ V}$

O potencial da pila así formada é negativo. Se substituímos na expresión: $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, obtemos que $\Delta G^\circ > 0$, polo que o proceso de oxidación do cobre en presenza de ácido clorhídrico non é espontáneo.

** Cuestión dun exercicio de dúas cuestións

*** Cuestión dun exercicio de catro cuestións.

* Pregunta dun exercicio de tres cuestións.

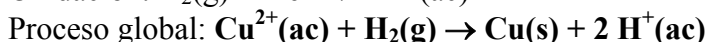
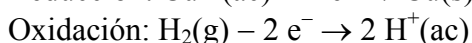
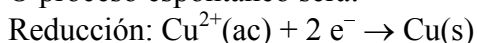
18. A partir dos seguintes datos de potenciais normais de redución: $\text{Cu}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$, $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ e $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$, $E^\circ = +0,00 \text{ V}$. Razona as seguintes reaccións se darán espontaneamente: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \dots$; $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \dots$; $\text{Cu(s)} + \text{H}^+ \rightarrow \dots$; $\text{Cu(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \dots$. (Selectividade COU. Set-01).

Resolución:

Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e polo tanto o proceso espontáneo, o valor do potencial do proceso debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, vemos que obtemos un potencial global positivo cando se reduce o ión Cu^{2+} e se oxida o H^+ :

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,34 - 0 = 0,34 \text{ V}$$

O proceso espontáneo será:

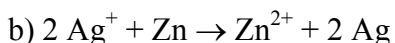


19. Sabendo que o E° dos sistemas: Na^+/Na ; Zn^{2+}/Zn ; Ag^+/Ag e $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ vale, respectivamente, $-2,71$; $-0,76$; $0,80$ e $1,36 \text{ V}$, e partindo en todos os casos de reactivos e produtos nas condicións nas que se define o potencial normal, indica razoadamente cales das seguintes reaccións se darían en sentido directo, cales en sentido inverso e cales non se darían: a) $\text{Na}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{H}^+$; b) $2 \text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$; c) $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$; d) $\text{Cl}^- + \text{Na}^+ \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{Na}$; e) $\text{Ag}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ag} + 1/2 \text{H}_2$. (Selectividade COU. Set-93)

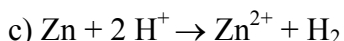
Resolución:



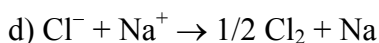
$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V} < E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, polo que o hidróxeno ten tendencia a reducirse oxidando ao sodio. Segundo isto, a ecuación citada daríase en **sentido inverso**.



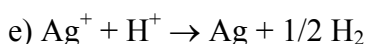
$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, polo que a prata ten tendencia a reducirse oxidando ao cinc. Entón, esta reacción daríase en **sentido directo**.



$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} < E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, polo que o hidróxeno ten tendencia a reducirse oxidando ao cinc. Segundo isto, a ecuación citada daríase en **sentido directo**.



$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V} < E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, polo tanto reducirase o cloro e oxidarase o sodio, a reacción indicada terá lugar en **sentido inverso**.

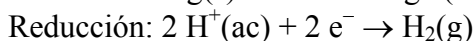
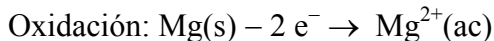
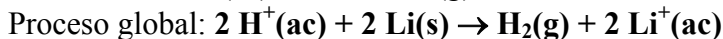
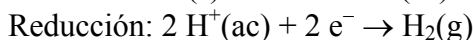
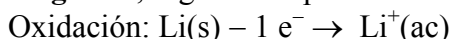


Nesta reacción vemos que se oxidan as dúas especies, feito imposible, polo tanto esta reacción **non é posible**.

20. ¿Cales dos seguintes metais: Li, Cu, Ag e Mg, reaccionan con HCl 1 M? Datos: Valores dos potenciais de redución, E° , dos seguintes pares: $\text{Li}^+/\text{Li} = -3,05 \text{ V}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$; $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37 \text{ V}$. Contesta razoadamente e, nos casos afirmativos, escribe as correspondentes reaccións redox. (Selectividade COU. Set-97)

Resolución:

O ácido clorhídrico 1 M é un ácido forte que libera ións H^+ , de potencial de redución nulo, polo que oxidará aos metais que teñan potencial negativo (menor que cero), disolvéndoo. Os ións H^+ reduciranse con desprendemento de hidróxeno gasoso. Da lista anterior disólvense en ácido clorhídrico: o **litio** e o **magnesio**, segundo os procesos:



21. Consultando a táboa 7-1, ordena en orde crecente de poder reductor, a 25 °C: a) unha disolución 1 M de Fe^{2+} ; b) unha disolución 1 M de I^- ; c) $Ag(s)$; d) $Na(s)$; e) $Mg(s)$.

Resolución:

Canto maior é o poder reductor dunha especie, maior é a tendencia a oxidarse da dita especie, polo tanto, menor é o seu potencial normal de redución. Segundo isto, a orde crecente de poder reductor é unha orde decrecente de potencial de redución. Os potenciais normais de redución das especies citadas son:

a) $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

b) $E^\circ(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V}$

c) $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$

d) $E^\circ(Na^+/Na) = -2,71 \text{ V}$

e) $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,37 \text{ V}$

A orde crecente de poder reductor é: $Ag(s) < Fe^{2+}(ac) < I^-(ac) < Mg(s) < Na(s)$.

22. A 25 °C, téñense separadamente disolucións acuosas que conteñen Ag^+ , H^+ , Pb^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ e Zn^{2+} , todas elas en concentración 1 M. Consultando a táboa 7-1, ordena estes ións por orde crecente de poder oxidante.

Resolución:

Canto maior é o poder oxidante dunha especie, maior é a tendencia a reducirse da dita especie, polo tanto, maior é o seu potencial normal de redución. Segundo isto, a orde crecente de poder oxidante é unha orde decrecente de potencial de redución. Os potenciais normais de redución das especies citadas son:

$$E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$$

$$E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$

A orde crecente de poder oxidante é: $Zn^{2+} < Pb^{2+} < H^+ < Ag^+ < Cr_2O_7^{2-}$.

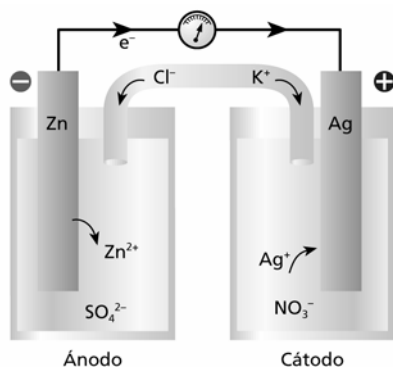
23. No laboratorio dispós de catro láminas metálicas de níquel, cinc, ferro e prata, así como das sales cloruro de níquel(II), sulfato de cinc, sulfato de ferro(II), nitrato de prata e cloruro de potasio. Explica cómo construírías unha pila para obter un máximo valor posible do potencial normal. ¿Cal sería ese valor? ¿Que electrodo actuaría como ánodo e cal como cátodo? $E^\circ(V)$: $Ni^{2+}/Ni = -0,25$; $Zn^{2+}/Zn = -0,76$; $Fe^{2+}/Fe = -0,44$; $Ag^+/Ag = 0,80$. (Selectividade COU. Set-92)

Resolución:

A pila de maior potencial normal obtense empregando o electrodo de maior potencial normal xunto co de menor potencial normal. Neste caso deberíamos empregar o electrodo de **prata** e o de **cinc**.

Para construír a pila, debemos dispoñer de dous recipientes, nun deles somerxese a lámina de prata nunha disolución que conteña ións Ag^+ , neste caso nitrato de prata 1 M, no outro somerxese a lámina de cinc nunha disolución de sulfato de cinc 1 M. A continuación, conéctanse as láminas mediante un fío conductor e

comunicáanse os dous recipientes mediante unha ponte salina feita cun tubo en forma de U recheo coa disolución de cloruro de potasio.



Os procesos que teñen lugar na pila son:

Ánodo: Oxidación: $\text{Zn(s)} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$

Cátodo: Redución: $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

O potencial desta pila será:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$$

24. ¿Sabes que é unha célula galvánica? Explica cómo a construírías no laboratorio. Comenta as súas aplicacións. (Selectividade COU. Xuñ-94 e Xuñ-01)

Resolución:

Unha célula galvánica (tamén chamada célula voltaica, célula electroquímica, pila voltaica, pila galvánica, pila electroquímica, pila eléctrica ou, simplemente, pila) é un dispositivo que produce unha corrente eléctrica continua a partir dun proceso redox, é dicir, transforma a enerxía química en eléctrica.

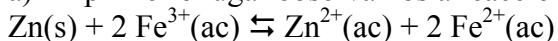
Para construír unha célula galvánica no laboratorio hai que encher ata as dúas terceiras partes, un vaso de precipitados pequeno cunha disolución de sulfato de cinc. Noutro ponse unha cantidade similar de sulfato de cobre(II). A continuación somérxese un electrodo de cinc (lámina de cinc) na disolución de sulfato de cinc e un de cobre (lámina de cobre) na disolución de sulfato de cobre(II). Comunícanse as dúas disolucións mediante unha ponte salina feita cun tubo en forma de U cheo dunha disolución concentrada de cloruro de potasio e cos seus extremos taponados con la de vidro. Por último, mediante dúas pinzas de crocodilo e dous cables de conexión, conéctanse os electrodos aos bornes dun voltímetro de corrente continua para coñecer o potencial da pila.

A célula galvánica descrita é a de Daniell, que se empregou no século XX en telegrafía e sinalización de ferrocarrís. En xeral, as células galvánicas producen corrente continua, polo que serve para facer funcionar calquera dispositivo que funcione con este tipo de corrente. O seu fundamento tamén se emprega para resolver problemas de corrosión.

25. Deséxase construír unha pila baseada na reacción espontánea: $\text{Zn(s)} + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$. a) Debuxa un esquema da pila indicando ánodo, cátodo e o sentido de movemento dos electróns no circuíto exterior. b) Calcula a súa fem estándar a partir dos datos da táboa 7-1.

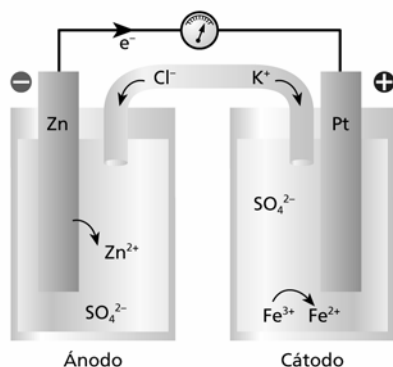
Resolución:

a) En primeiro lugar observamos a reacción que se quere empregar:



Vemos que nela o cinc oxídase e o Fe^{3+} redúcese. O cinc oxidárase no ánodo e o Fe^{3+} reducirase no cátodo.

O esquema da pila é o seguinte:



b) Consultando a táboa 8-1 anotamos os valores dos potenciais normais de redución das especies que interveñen no proceso:

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V (cátodo)}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V (ánodo)}$$

Con eles podemos calcular a fem estándar desta pila:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,77 - (-0,76) = 1,53 \text{ V}$$

26. Describe a pila ou célula galvánica formada por dúas semipilas: unha cun electrodo de cobre somerxido nunha disolución de sulfato de cobre(II) 1 M; e a outra é un electrodo de prata somerxido nunha disolución de nitrato de prata 1 M. Indica: a) ¿Cal é o cátodo e cal o ánodo? Reacción que se produce en cada electrodo e a reacción total. b) Sentido do fluxo de electróns polo circuíto externo. c) E° da pila. d) Qué especie se oxida e cal se reduce, así como o axente oxidante e o axente reductor. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,84 \text{ V}$. (Selectividade COU. Xuñ-93 e Set-02)

Resolución:

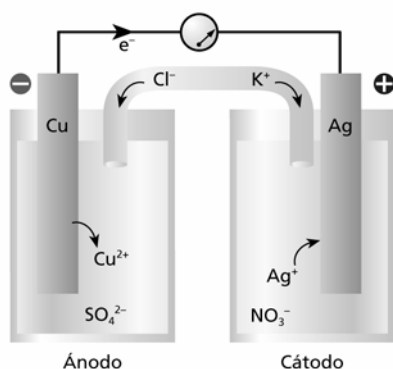
Se observamos os potenciais das especies implicadas no proceso:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

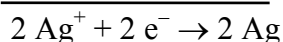
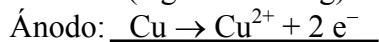
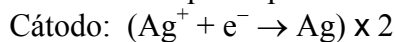
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,84 \text{ V}$$

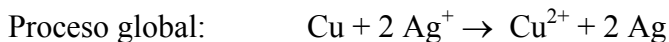
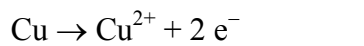
Vemos que é maior o potencial de redución da prata (máis tendencia a reducirse). Nese electrodo terá lugar a redución e será o cátodo. Posto que o potencial de redución para o cobre é menor, en presenza do electrodo de prata oxidárase e será o ánodo.

O esquema desta pila e o que segue:



a) As semirreacción que se producen no ánodo (cobre) e no cátodo(prata) e o proceso global serán:





b) O sentido do movemento dos electróns polo circuítu externo é **do electrodo de cobre (negativo) ao de prata (positivo)**, como se pode apreciar no esquema.

c) O potencial da pila en condicións estándar:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,84 - 0,34 = \mathbf{0,5 \text{ V}}$$

d) A especie que **se oxida** é o cobre (**Cu**), xa que perde electróns, polo tanto actúa como axente **reductor**. A especie que **se reduce** é o ión prata (**Ag⁺**) que gaña electróns, actuando como axente **oxidante**.

27. Dados os potenciais normais de redución, E° , dos seguintes pares: $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71 \text{ V}$; $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$; $\text{K}^+/\text{K} = -2,92 \text{ V}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$. Indica: a) O elemento químico máis oxidante e o máis reductor. b) ¿Que parella de semielementos proporcionará a pila de maior potencial normal? c) ¿Cal será este valor? d) ¿Que reacción terá lugar nesta pila? Escríbea. (Selectividade COU. Set-96)

Resolución:

a) Se observamos os potenciais normais de redución do enunciado, vemos que:

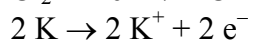
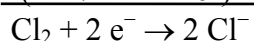
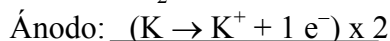
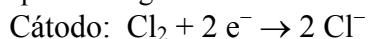
$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ é o maior, entón o **cloro** (Cl_2) será o elemento dos citados que ten máis tendencia a reducirse. Polo tanto o cloro será o máis oxidante.

$E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,92 \text{ V}$ é o menor, entón o **potasio** (K) será o elemento dos citados que ten menos tendencia a reducirse e máis tendencia a oxidarse. Polo tanto, o potasio será o máis reductor.

b) A parella de semielementos que proporcionará unha pila de maior potencial normal é aquela formada polo elemento de maior potencial e o elemento de menor potencial. Segundo isto será a formada por **cloro e potasio**.

$$\text{c) } E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,36 - (-2,92) = \mathbf{4,28 \text{ V}}$$

d) Nesta pila ten lugar a redución do cloro e a oxidación do potasio segundo:



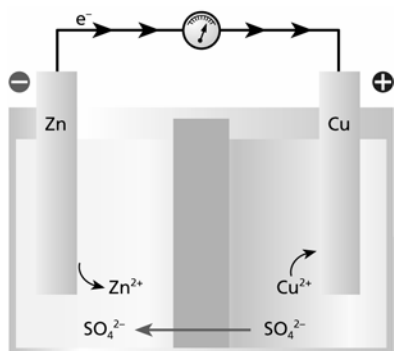
28. Explica cómo construirías no laboratorio unha pila con electrodos de cinc e cobre. Fai o debuxo correspondente. Indica as reaccións que teñen lugar, así como o sentido de circulación dos electróns. ¿Cales son as especies oxidante e reductora? Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$. (Selectividade COU. Xuñ-96, Xuñ-98 e Set-99)

Resolución:

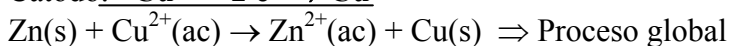
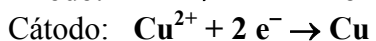
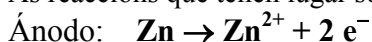
Para construír esta pila no laboratorio necesítanse: dous vasos de precipitados pequenos, unha lámina de cobre, unha lámina de cinc, tubo en forma de U, dúas pinzas de crocodilo, dous cables de conexión e un voltímetro de corrente continua (0-5 V), ademais de disolucións de sulfato de cobre(II) 1 M; de sulfato de cinc 1 M e de cloruro de potasio concentrada.

Nun dos vasos de precipitados bótase a disolución de sulfato de cinc e no outro a disolución de sulfato de cobre(II). Somérxese o electrodo de cinc (lámina de cinc) na disolución de sulfato de cinc e o de cobre (lámina de cobre) na disolución de sulfato de cobre(II). Comunícanse as dúas disolucións mediante unha ponte salina feita co tubo en forma de U cheo coa disolución concentrada de cloruro de potasio e cos seus extremos taponados con la de vidro. Con dúas pinzas de crocodilo e a través dos cables de conexión,

conectamos os electrodos aos bornes dun voltímetro de corrente continua, no que se poderá ver o valor da diferenza de potencial que xera a pila.



As reaccións que teñen lugar son a oxidación do cinc e a redución dos ións Cu^{2+} :



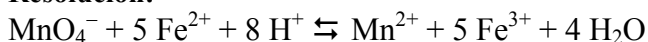
O sentido do movemento dos electróns polo circuito externo é **do electrodo de cinc (negativo) ao de cobre (positivo)**, como se pode apreciar no esquema.

A especie oxidante é a que se reduce gañando electróns, é dicir, a que ten un potencial de redución maior: **os ións do cobre (Cu^{2+})**.

A especie reductora é a que se oxida perdendo electróns, é dicir, a que ten menor potencial normal de redución: **o cinc (Zn)**.

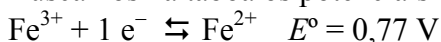
29. Consultando a táboa 7-1, calcula o valor da constante de equilibrio correspondente á reacción de oxidación dos ións Fe^{2+} polo permanganato de potasio en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$, e indica o sentido de desprazamento de tal equilibrio.

Resolución:



Se observamos a reacción, vemos que cando a reacción dada transcorre da esquerda á dereita, redúcese o MnO_4^- a Mn^{2+} e oxídase o Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Buscamos na táboa os potenciais normais de redución para as especies implicadas:



$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,49 - 0,77 = 0,72 \text{ V}$

O número de electróns transferidos no proceso global é $n = 5$.

$\log K_c = \frac{n \cdot E^\circ}{0,059} = \frac{5 \cdot (0,72)}{0,059} = 61$

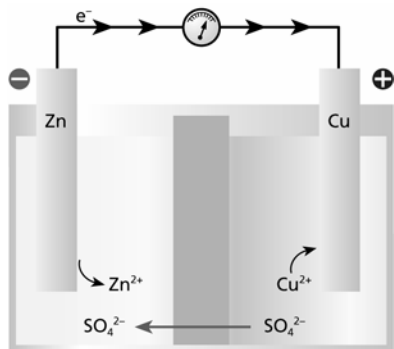
$K_c = 10^{61}$

Como esta constante é moi grande, o equilibrio estará totalmente desprazado **cara á dereita**.

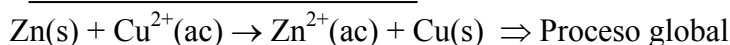
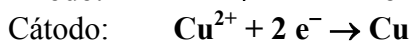
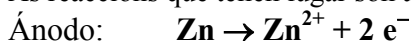
30. ¿Como construírías unha pila no laboratorio? Fai o esquema correspondente do exemplo que manexaches. Indica as reaccións que teñen lugar, así como o sentido de circulación dos electróns. (Selectividade COU. Xuñ-02)

Resolución:

Para construír unha **pila** no laboratorio, por exemplo a pila de Daniell, hai que encher, ata aproximadamente a metade, dous vasos de precipitados pequenos: un cunha disolución de sulfato de cinc 1 M e outro cunha disolución de sulfato de cobre(II) 1 M. A continuación somérxese un electrodo de cinc (lámina de cinc) na disolución de sulfato de cinc e un de cobre (lámina de cobre) na disolución de sulfato de cobre(II). Comunícanse as dúas disolucións mediante unha ponte salina feita cun tubo en forma de U cheo dunha disolución concentrada de cloruro de potasio e cos seus extremos taponados con la de vidro. Por último, mediante dúas pinzas de crocodilo e dous cables de conexión, conéctanse os electrodos aos bornes dun voltímetro de corrente continua, no que mediremos o potencial da pila.



As reaccións que teñen lugar son a oxidación do cinc e a redución dos ións Cu^{2+} :



O sentido do movemento dos electróns polo circuío externo é **do electrodo de cinc (negativo) ao de cobre (positivo)**, como se pode apreciar no esquema.

31. Ao electrolizar cloruro de litio fundido obtense cloro no ánodo e litio no cátodo. Calcula a intensidade de corrente necesaria para descompoñer, nunha hora, 15,0 g de cloruro de litio fundido.

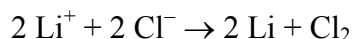
Resolución:

a) O cloruro de litio fundido está ionizado segundo:



No cátodo ten lugar a redución: $\text{Li}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

No ánodo ocorre a oxidación: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$



Proceso global: $2 \text{LiCl} \rightarrow 2 \text{Li} + \text{Cl}_2$

Empregando a fórmula obtida das leis de Faraday:

$$M_r(\text{LiCl}) = 6,9 + 35,5 = 42,4$$

$$m = \frac{M_{eq} \cdot I \cdot t}{96.500} = \frac{M_r}{n} \cdot I \cdot t$$

$$15,0 = \frac{42,4}{96.500} \cdot I \cdot 3600$$

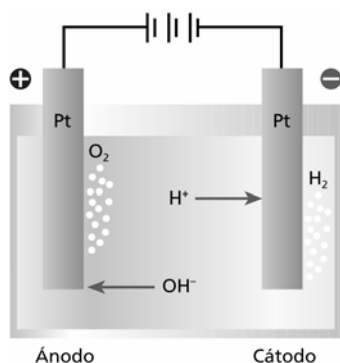
$$I = 9,48 \text{ A}$$

Outra forma de resolvelo:

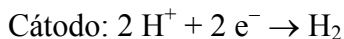
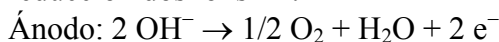
$$\frac{15 \text{ g LiCl}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol LiCl}}{42,4 \text{ g LiCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol LiCl}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = \mathbf{9,48 \text{ A}}$$

32. Realiza o esquema dunha cela na que ten lugar a descomposición electrolítica da auga. Indica a natureza dos gases que se xeran no ánodo e cátodo. Se a través dos electrodos se fai pasar unha corrente de 96 500 C (equivalente ao paso dun mol de electróns), ¿que volume de H₂ medido en condicións normais se pode obter no proceso? (Selectividade COU. Set-91)

Resolución:



Na descomposición electrolítica da auga, as reaccións que teñen lugar son a oxidación dos ións OH⁻ e a redución dos ións H⁺:



Os gases producidos son **osíxeno no ánodo e hidróxeno no cátodo**.

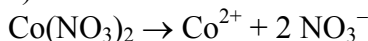
Se se fai pasar a corrente equivalente ao paso dun mol de electróns libéranse:

$$1 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2} = \mathbf{11,2 \text{ litros de H}_2}$$

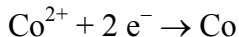
33. a) ¿Que intensidade de corrente se necesita para depositar no cátodo dunha cuba electrolítica 5 g de cobalto a partir dunha disolución de bistrionitrato(V) de cobalto [nitrato de cobalto(II)] en 30 minutos? b) ¿Cal será o número de átomos de cobalto depositados? Datos: 1 F = 96 500; N_A = 6,023·10²³. (Selectividade COU. Xuñ-98)

Resolución:

a) Da ionización da disolución de nitrato de cobalto(II) xorden ións Co²⁺:



No cátodo ocorre a redución que fai que se deposite cobalto segundo a semirreacción:



Calculamos a intensidade da corrente para que se depositen 5 g de cobalto en 30 minutos:

$$A_r(\text{Co}) = 58,9$$

$$\frac{5 \text{ g Co}}{1800 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol Co}}{58,9 \text{ g Co}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Co}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = \mathbf{9,1 \text{ A}}$$

b) Podemos calcular o número de átomos de cobalto depositados a partir dos gramos:

$$5 \text{ g Co} \cdot \frac{1 \text{ mol Co}}{58,9 \text{ g}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol Co}} = \mathbf{5,1 \cdot 10^{22} \text{ átomos de Co}}$$

34. Quérese dourar un obxecto que ten unha superficie exterior de 50 cm², de xeito que a capa de ouro teña un grosor de 0,10 mm. Para isto introdúcese o obxecto como cátodo dunha cuba electrolítica que contén unha disolución de cloruro de ouro(III) e conéctase a unha corrente continua de intensidade 3,5 A. Calcula o tempo necesario para dourar o dito obxecto. Dato: densidade do ouro a 20 °C = 19,3 g/cm³.

Resolución:

En primeiro lugar calculamos a masa de ouro que se quere depositar no obxecto:

$$\text{Volume} = \text{Superficie} \cdot \text{Espesor}$$

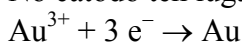
$$V = 50 \text{ cm}^2 \cdot 0,01 \text{ cm} = 0,5 \text{ cm}^3$$

Coñecida a densidade do ouro podemos calcular a masa:

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = 19,3 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,5 \text{ cm}^3 = 9,65 \text{ g de Au}$$

No cátodo ten lugar a redución do Au³⁺ segundo:



Establecemos as relacións estequiométricas para calcular o tempo que se tardan en depositar os 0,965 g de ouro, lembrando que a intensidade de 3,5 A correspóndese co paso de 3,5 C nun segundo:

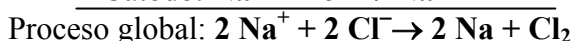
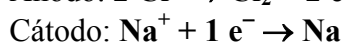
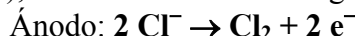
$$A_r(\text{Au}) = 197$$

$$9,65 \text{ g Au} \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{197 \text{ g Au}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Au}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{3,5 \text{ C}} = 4,05 \cdot 10^3 \text{ s}$$

35. Ao electrolizar cloruro de sodio fundido obtense cloro gas no ánodo e sodio no cátodo. Por unha cuba electrolítica que contén cloruro de sodio fundido faise pasar unha corrente continua de 3 A durante 1 hora: a) Escribe as semirreaccións que teñen lugar no ánodo e no cátodo e a ecuación química do proceso global. b) Calcula a masa de sodio obtida no cátodo. c) Calcula o volume de cloro gas, medido en condicións normais, que se desprende no ánodo.

Resolución:

a) O cloruro de sodio está dissociado en ións: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Cando se fai a electrólise, os catións Na^+ diríxense cara ao cátodo (polo +), onde se reducen a sodio metálico. Os anións Cl^- diríxense cara ao ánodo (polo -), onde se oxidan a cloro gas. Así as semirreaccións que teñen lugar son:



b) Se se fai pasar unha corrente de 3 A durante 1 hora (3600 s), coñecemos a carga que circulou:

$$Q = I \cdot t = 3 \cdot 3600 = 10800 \text{ C}$$

$$A_r(\text{Na}) = 23$$

$$10800 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{23 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} = 2,57 \text{ g de Na}$$

c) Para a mesma cantidade de corrente circulando pola disolución:

$$10800 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{22,4 \text{ L Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 1,25 \text{ litros de Cl}_2$$

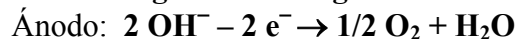
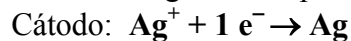
36. Por electrólise dunha disolución de nitrato de prata obsérvase experimentalmente que se deposita prata no cátodo e se desprende osíxeno no ánodo. Ao electrolizar durante certo tempo unha disolución de nitrato de prata, deposítanse 54,20 g de prata. a) Escribe as semirreaccións que teñen lugar no ánodo e no cátodo e a ecuación química do proceso global. b) Calcula o volume de osíxeno, medido a 300 K e 1 atm, que se desprende no ánodo.

Resolución:

a) O nitrato de prata disolto está dissociado en ións segundo:



No cátodo ten lugar a redución dos ións Ag^+ . No ánodo ocorre unha oxidación, que non pode ser dos ións nitrato porque neles o nitróxeno está no seu estado de oxidación máis alto, polo que ten lugar a oxidación dos ións OH^- da auga con desprendemento de osíxeno gasoso. As semirreaccións serán:



b) Se sabemos que se depositaron 54,20 g de prata, podemos establecer as relacións estequiométricas necesarias para calcular o volume de osíxeno desprendido no ánodo:

$$A_r(\text{Ag}) = 107,9$$

$$54,20 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol Ag}} = 0,126 \text{ mol O}_2$$

Supoñendo comportamento ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 0,126 \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$V = 3,1 \text{ litros de O}_2$$

37. Explica cómo construirías no laboratorio unha célula galvánica e outra electrolítica. Describe o material e os produtos que empregarías. ¿Que analogías e diferencias hai entre elas? Comenta as súas posibles aplicacións. (Selectividade COU. Set-93)

Resolución:

Para construír unha **célula galvánica** no laboratorio, por exemplo a pila de Daniell, hai que encher, ata aproximadamente as dúas terceiras partes, dous vasos de precipitados pequenos: un cunha disolución de sulfato de cinc 1 M e outro cunha disolución de sulfato de cobre(II) 1 M. A continuación somérxese un electrodo de cinc (lámina de cinc) na disolución de sulfato de cinc e un de cobre (lámina de cobre) na disolución de sulfato de cobre(II). Comunícanse as dúas disolucións mediante unha ponte salina feita cun tubo en forma de U cheo dunha disolución concentrada de cloruro de potasio e cos seus extremos taponados con la de vidro. Por último, mediante dúas pinzas de crocodilo e dous cables de conexión, conéctanse os electrodos aos bornes dun voltímetro de corrente continua, no que mediremos o potencial da pila.

Para construír unha **célula electrolítica** necesítase unha cubeta, recipiente no que se pon un electrólito fundido ou disolto (por exemplo sulfato de cobre(II) 1 M). No líquido introdúcense dous electrodos inertes, de platino ou grafito, conectados a un xerador de corrente continua. Entre os electrodos conectados ao xerador orixínase un campo eléctrico tal que os ións negativos (anións) diríxense cara ao electrodo positivo, onde perden electróns oxidándose. Os ións positivos (catións) diríxense cara ao electrodo negativo, no que captan electróns reducíndose.

Principais **similitudes** entre a célula galvánica e a electrolítica:

- Nos dous casos ocorre un proceso redox.
- Os electrodos dunha cuba electrolítica, como nas pilas, reciben os nomes de ánodo e cátodo.
- No ánodo das pilas como no das cubas electrolíticas ten lugar a oxidación.
- No cátodo das pilas e no das cubas electrolíticas ten lugar a oxidación.

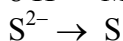
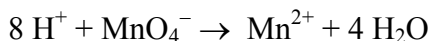
Principais **diferencias** entre a célula galvánica e a electrolítica:

- O ánodo da pila é o polo negativo e na electrólise é o positivo.
- O cátodo da pila é o polo positivo e na electrólise é o negativo.
- Na pila prodúcese corrente eléctrica e na electrólise consúmese corrente eléctrica.
- O proceso redox que ten lugar na pila é espontáneo e o que ten lugar na electrólise non.

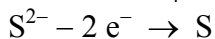
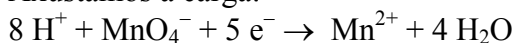
En xeral, as células galvánicas producen corrente continua, polo que serven para facer funcionar calquera dispositivo que funcione con este tipo de corrente. O seu fundamento tamén se emprega para resolver problemas de corrosión.

As electrólises empréganse na carga dos acumuladores, obtención de metais, obtención de cloro, hidróxeno e hidróxido de sodio, descomposición da auga en hidróxeno e osíxeno, purificación e refino de certos metais e no recubrimento con metais ou galvanotecnia.

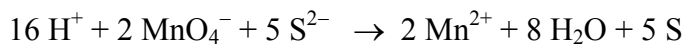
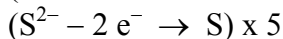
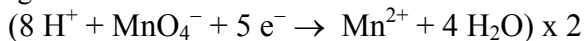
Axustamos a masa:



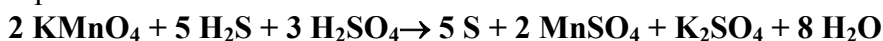
Axustamos a carga:



Igualamos o número de electróns nas dúas semirreaccións e sumamos:



Obtemos a ecuación molecular a partir da ecuación iónica, engadindo os elementos que actuaron como espectadores:



b) O oxidante é a substancia que favorece a oxidación doutra captando electróns e, polo tanto, reducíndose. Neste caso o oxidante o **KMnO₄** é o oxidante.

O reductor é substancia que favorece a redución doutra cedendo electróns e, polo tanto, oxidándose. Neste caso o **H₂S** é o reductor.

c) A especie que se oxida é o ión sulfuro: **S²⁻**, e a que se reduce é o ión permanganato: **MnO₄⁻**.

- **Tendo en conta os potenciais normais de redución, E°, dos seguintes pares: Ag⁺/Ag = +0,80 V; Zn²⁺/Zn = -0,76 V; Cu²⁺/Cu = +0,34 V. a) Ordena os metais en orde crecente segundo o seu carácter reductor. b) ¿Cal ou cales deben liberar hidróxeno cando se fan reaccionar con disolucións ácidas? Razona as respostas. (Xuñ-97)**

Resolución:

a) A orde crecente de carácter reductor é unha orde crecente de tendencia a oxidarse, polo tanto unha orde decrecente de potenciais de redución. Así, a orde crecente de poder reductor é:



b) Os ácidos liberan ións H⁺, de potencial de redución cero, polo que oxidarán aos metais que teñan potencial negativo (menor que cero), disolvéndoos. Os ións H⁺ reduciranse con desprendemento de hidróxeno gasoso. Dos anteriores, só liberará hidróxeno gasoso en medio ácido o **cinc**.

- **Explica cómo construíras no laboratorio unha célula galvánica. Describe o material e os produtos que empregarías. (Xuñ-97)**

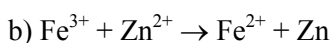
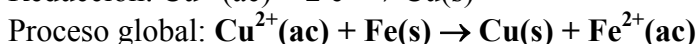
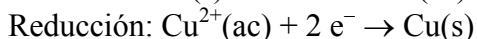
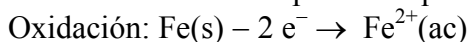
Resolución:

Para construír unha **célula galvánica** no laboratorio, por exemplo a pila de Daniell, hai que encher, ata aproximadamente as dúas terceiras partes, dous vasos de precipitados pequenos: un cunha disolución de sulfato de cinc 1 M e outro cunha disolución de sulfato de cobre(II) 1 M. A continuación somérxese un electrodo de cinc (lámina de cinc) na disolución de sulfato de cinc e un de cobre (lámina de cobre) na disolución de sulfato de cobre(II). Comunícanse as dúas disolucións mediante unha ponte salina feita cun tubo en forma de U cheo dunha disolución concentrada de cloruro de potasio e cos seus extremos taponados con la de vidro. Por último, mediante dúas pinzas de crocodilo e dous cables de conexión, conéctanse os electrodos aos bornes dun voltímetro de corrente continua, no que mediremos o potencial da pila.

- a) Ao somerxer un cravo de ferro nunha disolución 1,0 M de tetraoxosulfato(VI) de cobre(II) [sulfato de cobre(II)], obsérvase que sobre o cravo fórmase unha capa avermellada. Interpreta o fenómeno propoñendo unha reacción química. b) Indica se se producirá a seguinte reacción: $\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}$, sabendo que os potenciais estándar de redución das semirreaccións son: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. (Set-97)

Resolución:

a) Na disolución hai ións Cu^{2+} do sulfato de cobre(II) e temos o ferro do cravo. A capa avermellada é unha capa de cobre que se produce pola redución do ión Cu^{2+} a Cu , proceso que ocorre ao tempo que se oxida o ferro de Fe a Fe^{2+} . Os procesos que teñen lugar son:



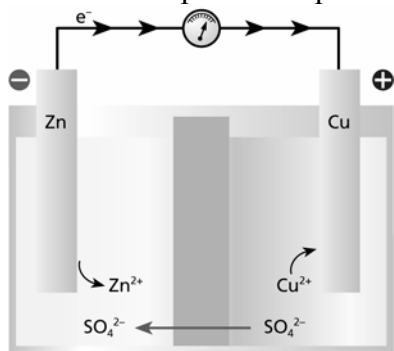
Neste proceso vemos que hai dúas reducións, polo tanto **non se produce** porque a oxidación e a redución son procesos que ocorren simultaneamente. Se unha especie química se reduce (gana electróns) outra especie ten que oxidarse (perde electróns).

- Explica cómo construírías no laboratorio unha pila con electrodos de cinc e cobre. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$. Fai o debuxo correspondente. ¿En que sentido circulan os electróns? ¿Cales son as especies oxidante e reductora? (Set-97 e Set-01)

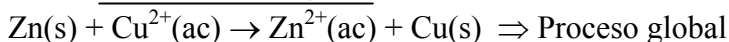
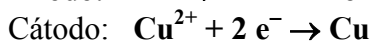
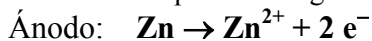
Resolución:

Para construír esta pila no laboratorio necesítanse: dous vasos de precipitados pequenos, unha lámina de cobre, unha lámina de cinc, tubo en forma de U, dúas pinzas de crocodilo, dous cables de conexión e un voltímetro de corrente continua (0-5 V), ademais de disolucións de sulfato de cobre(II) 1 M; de sulfato de cinc 1 M e de cloruro de potasio concentrada.

Nun dos vasos de precipitados bótase a disolución de sulfato de cinc e no outro a disolución de sulfato de cobre(II). Somérxese o electrodo de cinc (lámina de cinc) na disolución de sulfato de cinc e o de cobre (lámina de cobre) na disolución de sulfato de cobre(II). Comunícanse as dúas disolucións mediante unha ponte salina feita co tubo en forma de U cheo coa disolución concentrada de cloruro de potasio e cos seus extremos taponados con la de vidro. Con dúas pinzas de crocodilo e a través dos cables de conexión, conectamos os electrodos aos bornes dun voltímetro de corrente continua, no que se poderá ver o valor da diferenza de potencial que xera a pila.



As reaccións que teñen lugar son a oxidación do cinc e a redución dos ións Cu^{2+} :



O sentido do movemento dos electróns polo circuíto externo é **do electrodo de cinc (negativo) ao de cobre (positivo)**, como se pode apreciar no esquema.

A especie oxidante é a que se reduce ganando electróns, é dicir, a que ten un potencial de redución maior: **os ións do cobre (Cu^{2+})**.

A especie reductora é a que se oxida perdendo electróns, é dicir, a que ten menor potencial normal de redución: **o cinc (Zn)**.

- **Fórmase unha pila cos semisistemas: Sn^{2+}/Sn e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Se os potenciais normais de redución son $-0,14$ e $+0,77$ V, respectivamente: a) Escribe o proceso redox que ten lugar na pila. b) Explica qué semisistema actúa como ánodo e cál como cátodo. (Xuñ-98)**

Resolución:

a) Observamos os potenciais de redución e vemos que é maior o do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, polo que o Fe^{3+} é o que se reducirá actuando como cátodo da pila. O estaño actuará como ánodo, oxidándose a Sn^{2+} . Segundo isto, os procesos que teñen lugar na pila son:

Ánodo: Oxidación: $\text{Sn} - 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

Cátodo: Redución: $(\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}) \times 2$

Proceso global: $\text{Sn} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$

b) Como se dixo no apartado anterior o semisistema que actúa como **ánodo** é Sn^{2+}/Sn e o que actuará como **cátodo** é $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Deste xeito o potencial da pila será:

$$E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,77 - (-0,14) = 0,91 \text{ V}$$

Como o potencial da pila así formada é positivo, o proceso será espontáneo, xa que $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$ será negativo.

- **Unha corrente de 5,00 A que circula durante 30 minutos deposita 3,048 gramos de cinc no cátodo. a) Calcula a masa equivalente do cinc. b) ¿Cantos gramos de cobre se depositarán ao pasar 10,00 A durante unha hora? (Xuñ-98)**

Resolución:

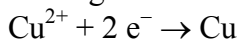
a) Empregando a fórmula obtida das leis de Faraday:

$$m = \frac{M_{eq} \cdot I \cdot t}{96.500}$$

$$3,048 = \frac{M_{eq} \cdot 5 \cdot 1800}{96.500}$$

$$M_{eq} = 32,7 \text{ g}$$

b) Se supoñemos que os ións que temos na disolución que se vai electrolizar son ións Cu^{2+} , o proceso que terá lugar no cátodo será:



A cantidade de cobre que se depositará ao pasar unha corrente de 10 A durante unha hora (3600 s):

$$Q = I \cdot t = 10 \cdot 3600 = 36000 \text{ C}$$

$$A_r(\text{Cu}) = 63,6$$

$$36.000 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{63,6 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 11,86 \text{ g de Cu}$$

Chegaríamos ao mesmo resultado empregando a fórmula:

$$m = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{63,6}{2} \cdot 10 \cdot 3600}{96500} = 11,86 \text{ g de Cu}$$

- **Predí se se producirá unha reacción espontánea nos seguintes casos:** a) Cando se introduce un arame de prata nunha disolución de sulfato de cinc [tetraoxosulfato(VI) de cinc]. b) Cando se emprega unha culler de aluminio para axitar unha disolución de nitrato de ferro(II) [trioxonitrato(V) de ferro(II)]. $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$. Xustifica a resposta. (Set-98)

Resolución:

a) Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e polo tanto o proceso espontáneo, o valor do potencial da pila debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ e $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, vemos que obtemos un potencial global positivo cando se reduce o ión Ag^+ e se oxida o Zn:

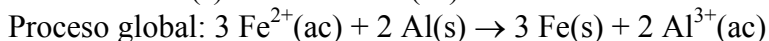
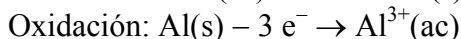
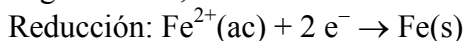
$$E^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$$

Como no sistema dado non temos ións Ag^+ nin cinc metálico, senón Ag e Zn^{2+} , **non ocorrerá ningunha reacción espontánea.**

b) Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e polo tanto o proceso espontáneo, o valor do potencial da pila debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, Fe^{2+}/Fe e Al^{3+}/Al , vemos que obtemos un potencial global positivo cando se reduce o ión Fe^{2+} (de potencial de redución maior) e se oxida o Al:

$$E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -0,44 - (-1,67) = 1,23 \text{ V}$$

Segundo isto, **a culler disólvese.** O proceso será:



- **Constrúese unha pila cos elementos Cu^{2+}/Cu e Al^{3+}/Al , dos que os potenciais estándar de redución son $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ e $-1,66 \text{ V}$, respectivamente.** a) Escribe as reaccións que teñen lugar en cada un dos electrodos e a reacción global da pila. b) Fai un esquema da dita pila, indicando todos os elementos necesarios para o seu funcionamento. ¿En que sentido circulan os electróns? (Set-99)

Resolución:

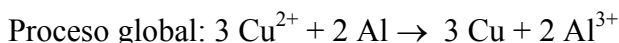
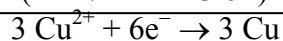
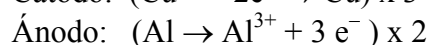
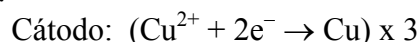
a) Observamos os potenciais das especies implicadas no proceso:

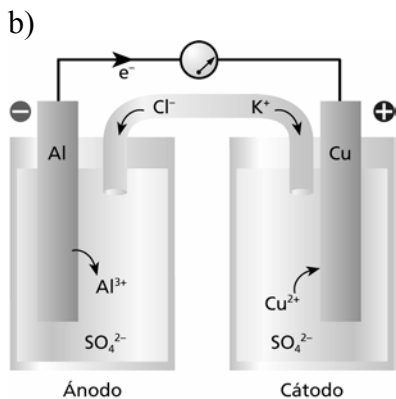
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

Vemos que é maior o potencial de redución do cobre (máis tendencia a reducirse). Nese electrodo terá lugar a redución e será o cátodo. Posto que o potencial de redución para o aluminio é menor en presenza do electrodo de cobre oxidárase e será o ánodo.

Escribimos as semirreacción que se producen no ánodo (aluminio) e no cátodo(cobre), xunto co proceso global:





O sentido do movemento dos electróns polo circuito externo é **do electrodo de aluminio (negativo) ao de cobre (positivo)**, como se pode apreciar no esquema.

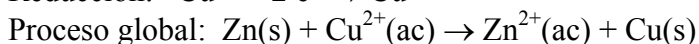
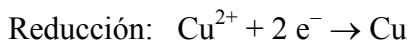
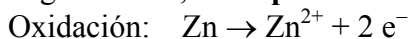
- **¿Que pasará se poñemos unha disolución de tetraoxosulfato(VI) de cobre(II) [sulfato de cobre(II)]: a) Nun recipiente de cinc. b) Nun recipiente de prata. Razona as respostas. Datos: $E^\circ[\text{Cu(II)/Cu(s)}] = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ[\text{Zn(II)/Zn(s)}] = -0,76 \text{ V}$ e $E^\circ[\text{Ag(I)/Ag(s)}] = +0,80 \text{ V}$. (Xuñ-00)**

Resolución:

a) Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e polo tanto o proceso espontáneo, o valor do potencial da pila debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, Cu^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn , vemos que obtemos un potencial global positivo cando se reduce o Cu (de potencial de redución maior) e se oxida o Zn^{2+} :

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Segundo isto, **o recipiente de cinc oxidarase e haberá depósitos de cobre metálico**. O proceso será:



b) Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e polo tanto o proceso espontáneo, o valor do potencial da pila debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ e $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, vemos que obtemos un potencial global positivo cando se reduce o ión Ag^+ e se oxida o Zn:

$$E^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$$

Como no sistema dado non temos ións Ag^+ nin cinc metálico, senón Ag e Zn^{2+} , **non ocorrerá ningunha reacción espontánea**.

- **Durante a electrólise do MgCl_2 fundido: a) ¿Cantos gramos de Mg se producen cando pasan $8,80 \cdot 10^3$ culombios a través da célula? b) ¿Canto tempo se tarda en depositar 0,500 gramos de Mg cunha corrente de 25,0 amperios? c) ¿Cantos litros de cloro se obterán no punto (b) a unha presión de 1,23 atm e a unha temperatura de 27 °C. d) Escribe os procesos electrolíticos que ocorren no ánodo e no cátodo. (Set-00)**

Resolución:

a) O cloruro de magnesio fundido está dissociado en ións segundo:



Calculamos os gramos de Mg que se producen cando pasan $8,80 \cdot 10^3$ culombios a través da célula:

$$A_r(\text{Mg}) = 24,3$$

$$8,8 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{24,3 \text{ g}}{1 \text{ mol Mg}} = \mathbf{1,1 \text{ g de Mg}}$$

b) O tempo necesario para que se depositen 0,5 g de Mg cunha corrente de 25 amperios (25 C/s):

$$0,5 \text{ g Mg} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{24,3 \text{ g Mg}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{25 \text{ C}} = \mathbf{16 \text{ s}}$$

c) Os anións Cl^- diríxense cara ao ánodo onde se oxidan: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$. Se circula unha corrente de 25 A durante 6 s:

$$16 \text{ s} \cdot \frac{25 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cl}_2$$

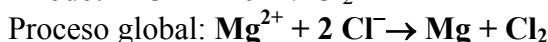
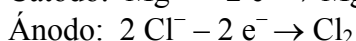
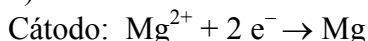
Supoñendo comportamento ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1,23 \cdot V = 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$V = \mathbf{0,042 \text{ litros de Cl}_2}$$

d) As semirreaccións serán:



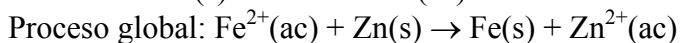
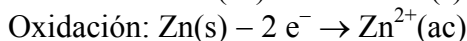
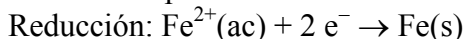
- Os potenciais normais (estándar) de redución dos pares Zn^{2+}/Zn e Fe^{2+}/Fe son, respectivamente, $-0,76 \text{ V}$ e $-0,44 \text{ V}$. a) ¿Que ocorrería se a unha disolución de sulfato de ferro(II) [tetraoxosulfato(VI) de ferro(II)] lle engadimos cachiños de Zn? b) ¿E se lle engadimos limaduras de Cu? Dato: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$. Razona as contestacións. (Xuñ-01)

Resolución:

a) Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e teña lugar un proceso espontáneo, o valor do potencial da pila formada debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ e $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, vemos que obtemos un potencial global positivo cando se **reduce o ión Fe^{2+} e se oxida o Zn:**

$$E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ V}$$

Segundo isto, os cachiños de Zn disólvense ao oxidarse e os ións Fe^{2+} da disolución depositáanse como ferro metálico. O proceso será:



b) Como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, para que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa, e polo tanto o proceso espontáneo, o valor do potencial da pila debe ser positivo. Se observamos os potenciais dos dous semipares, Fe^{2+}/Fe e Cu^{2+}/Cu , vemos que obtemos un potencial global positivo cando se reduce o ión Cu^{2+} (de potencial de redución maior) e se oxida o Fe:

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$$

Como no sistema dado non temos ións Cu^{2+} ni ferro metálico (Fe), senón Fe^{2+} e Cu, **non ocorrerá ningunha reacción espontánea.**

TEMA 8: QUÍMICA DO CARBONO

1. Nomea os compostos seguintes: a) $(\text{CH}_3)_3\text{-COH}$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$; c) $(\text{CH}_3)_2\text{-CHOH}$.

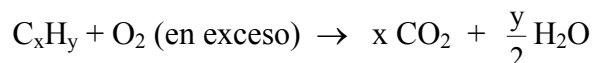
Resolución:

- a) 2-metil-2-propanol
b) Etanol
c) 2-propanol.

2. A combustión completa de 2 g de certo hidrocarburo produciu 6,286 g de dióxido de carbono e 2,571 g de vapor de auga. Sabendo que eses 2 g de composto gasoso ocupan 919,5 ml a 20 °C e 710 mmHg, determina a súa fórmula molecular e escribe a fórmula semidesenvolta de todos os isómeros compatibles con esta fórmula.

Resolución:

Podemos calcular as cantidades de carbono e hidróxeno que hai nos 2 g do hidrocarburo a partir das cantidades dos produtos que resultan da súa combustión: CO_2 e H_2O .



Cando remata a combustión, todo o carbono que había no hidrocarburo atópase no CO_2 e todo o hidróxeno atópase na auga. Calculamos os moles destes elementos que hai nos produtos da combustión, que son os que hai no hidrocarburo. Observando a relación entre estes moles obtemos a fórmula empírica:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

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

$$6,286 \text{ g de CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{44 \text{ g de CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de CO}_2} = 0,1429 \text{ mol de C}$$

$$2,571 \text{ g de H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ mol de H}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = 0,2857 \text{ mol de H}$$

Dividindo entre o máis pequeno deles :

$$\frac{0,2857 \text{ mol de H}}{0,1429 \text{ mol de C}} = 2$$

Obsérvase que hai o dobre de moles de hidróxeno que de carbono, entón a fórmula empírica é CH_2 .

Para calcular a fórmula molecular necesitamos coñecer a súa masa molecular, que podemos calcular tendo en conta que é un gas e supoñendo un comportamento ideal.

Se na fórmula: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ substituímos o número de moles pola masa en gramos dividida entre a masa molecular (m/M_r), a única variable descoñecida será a masa molecular, que calcularemos substituíndo os datos coñecidos nas unidades axeitadas:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{710}{760} \cdot 0,9195 = \frac{2}{M_r} \cdot 0,082 \cdot 293$$

$$M_r = 56$$

A fórmula molecular ten que ser un múltiplo da fórmula empírica tal que a súa masa molecular coincida coa que acabamos de obter:

$$M_r(\text{CH}_2) \cdot n = M_r$$

$$(12 + 2) \cdot n = 56$$

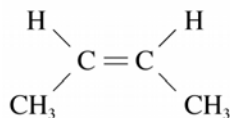
$$n = 4$$

A fórmula molecular contén catro veces á empírica. A fórmula molecular do hidrocarburo é C_4H_8 .

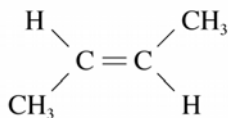
Xa podemos escribir a fórmula semidesenvolvida de todos os isómeros compatibles con esta fórmula:

1-buteno: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

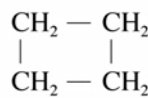
2-metilpropeno: $CH_2=C(CH_3)-CH_3$



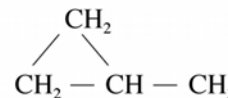
Cis-2-buteno



Trans-2-buteno



Ciclobutano



Metilciclopropano

3. Temos un hidrocarburo que só contén C e H, o seu esqueleto carbonado é: **Esquema 8-1**

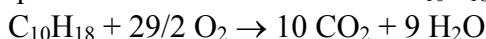
a) Formúlao e noméao. b) Calcula o volume de aire a 300 K e 0,93 atm que cómpre para a combustión completa de 100 gramos do devandito hidrocarburo, sabendo que o aire contén un 20%, en volume, de osíxeno. (*Selectividade COU. Set-01*)

Resolución:

a) **Esquema 8-2**

4,6-dimetil-2,5-octadieno

b) Comezamos por escribir a ecuación axustada do proceso de combustión do hidrocarburo, tendo en conta que a súa fórmula molecular é $C_{10}H_{18}$:



Establecendo relacións estequiométricas, calculamos a cantidade de osíxeno necesaria para a combustión:

$$M_r(C_{10}H_{18}) = 12 \cdot 10 + 1 \cdot 18 = 138$$

$$100 \text{ g de } C_{10}H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_{10}H_{18}}{138 \text{ g de } C_{10}H_{18}} \cdot \frac{14,5 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } C_{10}H_{18}} = 10,5 \text{ mol de } O_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$0,93 \cdot V = 10,5 \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$V = 278 \text{ L de } O_2$$

Se o aire ten un 20% en osíxeno:

$$278 \text{ L de } O_2 \cdot \frac{100 \text{ L de aire}}{20 \text{ L de } O_2} = 1390 \text{ L de aire}$$

4. a) **Formula: 3-cloropentano; Ácido 3-bromo-2-cloropentanoico; Ácido 2-hidroxibutanoico.**

b) **¿Cales poden ser opticamente activos? Razóao.** (*Selectividade COU. Xuñ-93*)

Resolución:

a) 3-cloropentano: $CH_3-CH_2-CHCl-CH_2-CH_3$

Ácido 3-bromo-2-cloropentanoico: $CH_3-CH_2-CHBr-CHCl-COOH$

Ácido 2-hidroxibutanoico: $CH_3-CH_2-CHOH-COOH$

b) A isomería óptica dáse en compostos que gardan entre si unha relación obxecto-imaxe especular e non se poden superpoñer. Os compostos que presentan isomería óptica dise que son opticamente activos. A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula, que se representa por un asterisco (*), fai posible que ese composto sexa opticamente activo.

Nos compostos anteriores vemos que só poden ser opticamente activos o **ácido 3-bromo-2-cloropentanoico** e o **ácido 2-hidroxibutanoico**:

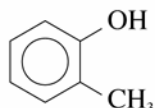




5. Escribe e nomea un exemplo de cada un dos seguintes compostos orgánicos: a) Amina primaria, b) Derivado haloxenado, c) Fenol, d) Éster, e) Ácido, f) Alcohol, g) Amina secundaria, h) Amida, i) Éter, j) Cetona. (*Selectividade COU. Set-93*)

Resolución:

- a) Metilamina: $\text{CH}_3\text{-NH}_2$
 b) 3-cloropentano: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$
 c) 2-metilfenol:



- d) Butanoato de etilo: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{-CH}_3$
 e) Ácido propanoico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$
 f) Etanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$
 g) Fenilmetilamina: $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_5$
 h) Etanamida: $\text{CH}_3\text{-CONH}_2$
 i) Etilmetiléter: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
 j) 2-hexanona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

6. Escribe e nomea todos os isómeros estruturais do 1-penteno.

Resolución:

Esquema 8-3

7. A propanona, o etanol e o butano son compostos de masas moleculares semellantes pero de puntos de ebulición diferentes, 56 °C, 78 °C e 0 °C respectivamente. Xustifica esta diferenza e comenta se son ou non solubles na auga.

Resolución:

Observando os puntos de ebulición dos compostos dados, vemos que o do butano é o menor, seguido polo da propanona e o do etanol, que é o maior punto de ebulición dos tres. O punto de ebulición está directamente relacionados coa forza de unión entre moléculas: aumenta canto maior sexa esta unión. Razoaremos estes valores pensando nas forzas intermoleculares de cada composto:

O butano está formado por moléculas apolares, entón as súas moléculas estarán unidas por forzas intermoleculares tipo **dipolo instantáneo-dipolo inducido**. Este tipo de forzas son as máis débiles de todas, polo que o seu punto de ebulición do butano é o máis baixo.

A propanona está formada por moléculas polares, entón as súas moléculas estarán unidas por forzas intermoleculares tipo **dipolo-dipolo**. Este tipo de forzas son máis fortes que as forzas dipolo instantáneo-dipolo inducido, feito que explica que o punto de ebulición da propanona sexa maior que o do butano.

O etanol está formado por moléculas polares nas que hai un átomo de osíxeno (átomo pequeno e electronegativo) unido a un átomo de hidróxeno, entón as súas moléculas estarán unidas por **enlaces de hidróxeno**. Este tipo de forzas son as máis fortes das que se poden establecer entre moléculas, polo que o punto de ebulición do etanol é o maior dos tres.

8. Considera os compostos: a) 4-penten-2-ol, b) 3-pentanona, c) 2-pentanona, d) metilbutanona. Indica o tipo de isomería existente entre a e b; b e c; c e d.

Resolución:

4-penten-2-ol e a 3-pentanona son compostos que teñen a mesma fórmula molecular: $C_5H_{10}O$ e grupos funcionais diferentes, xa que o 4-penten-2-ol é un alcohol e a 3-pentanona é unha cetona. Entón o tipo de isomería é **isomería estrutural de función**.

3-pentanona e 2-pentanona son compostos coa mesma fórmula molecular: $C_5H_{10}O$ e co mesmo tipo de grupo funcional, ambos son cetonas, só se diferencian na posición deste grupo funcional. Segundo isto, presentan **isomería estrutural de posición**.

2-pentanona e metilbutanona son compostos coa mesma fórmula molecular: $C_5H_{10}O$, co mesmo tipo de grupo funcional, ambos son cetonas, colocado na mesma posición. Só se diferencian no esqueleto formado polos átomos de carbono, entón presentan **isomería estrutural de cadea**.

9. a) Formula os compostos: 1-cloro-2-butenol; ácido 2-pentenodioico; butanoato de etilo. b) ¿Cal ou cales presentan isomería cis-trans? c) Representa os ditos isómeros. (Selectividade COU. Xuñ-95)

Resolución:

a) Fórmulas:

1-cloro-2-butenol: $ClCH_2-CH=CH-CH_3$

Ácido 2-pentenodioico: $HOOC-CH=CH-CH_2-COOH$

Butanoato de etilo: $CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$

b) A isomería cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Observando qué compostos dos dados cumpren estas condicións chegamos á conclusión de que presentan isomería cis-trans:

1-cloro-2-butenol

Ácido 2-pentenodioico

10. a) Nomea os seguintes compostos: a₁) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$; a₂) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$; a₃) $CH_3-O-CH_2-CH_3$. b) Formula e nomea un isómero de cadea do composto a₂. c) Formula e nomea un isómero de función do composto a₃. (Selectividade COU. Set-95)

Resolución:

a) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$: 3-metilhexano

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$: 1-butenol

$CH_3-O-CH_2-CH_3$: etilmetiléter

b) Un isómero de cadea do 1-butenol é o 2-metilpropeno:

$CH_2=C(CH_3)-CH_3$

c) Un isómero de función do etilmetiléter é o 1-propanol:

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$

11. Escribe un composto orgánico que presente isomería xeométrica. Formula e nomea ambos isómeros. (Selectividade COU. Xuñ-01)*

Resolución:

A isomería xeométrica ou cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e

* Cuestión dun exercicio de tres cuestións.

nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Ten esta isomería, por exemplo o 1,2-difluoroetano:

Esquema 8-4

12. a) Formula: propanal; cis-1,2-dibromoetano; orto-diclorobenceno; butanamida; ácido 2-hidroxipentanoico. b) ¿Algún dos compostos do apartado anterior presenta actividade óptica? Razona a resposta. (Selectividade COU. Xuñ-01)

Resolución:

a) Propanal: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$

Cis-1,2-dibromoetano: Esquema 8-5

Orto-diclorobenceno: Esquema 8-6

Butanamida: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$

Ácido 2-hidroxipentanoico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-COOH}$

b) A isomería óptica dáse en compostos que gardan entre si unha relación obxecto-imaxe especular e non se poden superpoñer. Os compostos que presentan isomería óptica dise que son ópticamente activos. A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula, que se representa por un asterisco (*), fai posible que ese composto sexa ópticamente activo.

Nos compostos anteriores vemos que só pode ser ópticamente activos o **ácido 2-hidroxipentanoico**:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-*CHOH-COOH}$

13. Formula e nomea: a) Tres aminas de fórmula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$; b) Dous isómeros de función de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; c) Dous isómeros de posición de fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; d) Dous isómeros xeométricos de fórmula C_4H_8 . (Selectividade COU. Xuñ-02)

Resolución:

a) Tres aminas de fórmula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ Propilamina

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ Etilmetilamina

Esquema 8-7 Trimetilamina

b) Dous isómeros de función de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$:

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ Propanona

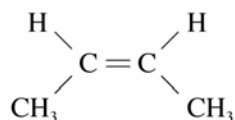
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ Propanal

c) Dous isómeros de posición de fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$:

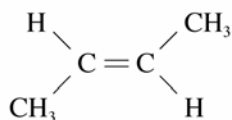
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 1-propanol

$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ 2-propanol

d) Dous isómeros xeométricos de fórmula C_4H_8 :



Cis-2-buteno



Trans-2-buteno

14. a) Nomea os seguintes compostos: a₁) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$; a₂) $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CHO}$; a₃) $\text{CH}_3\text{-COOCH}_2\text{-CH}_3$; a₄) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$; a₅) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CHO}$. b) ¿Cal ou

cales das substancias orgánicas anteriores poden separarse en isómeros ópticos? ¿Cal ou cales en isómeros cis-trans? Debuxa as estruturas en ambos casos. (*Selectividade COU. Set-02*)

Resolución:

- a) a₁) CH₃-CH=CH-CO-CH₃ 3-penten-2-ona
 a₂) CH₂OH-CHOH-CHO 2,3-dihidroxiopropanal
 a₃) CH₃-COOCH₂-CH₃ Etanoato de etilo
 a₄) CH₃-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₃ Etilpropilamina
 a₅) CH₃-C(CH₃)=CH-CHO 3-metil-2-butenal

b) A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula, que se representa por un asterisco (*), fai posible que ese composto teña isómeros ópticos. Atopamos un carbono asimétrico no **2,3-dihidroxiopropanal**: CH₂OH-*CHOH-CHO, polo que este composto pode separarse en isómeros ópticos:

Esquema 8-8

A isomería cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Observando qué compostos dos dados cumpren estas condicións chegamos á conclusión de que so presenta isomería cis-trans a **3-penten-2-ona**:

Esquema 8-9

15. Escribe e nomea os tres cloropropenos isómeros. Un deles presenta isomería xeométrica: escribe e nomea estes isómeros.

Resolución:

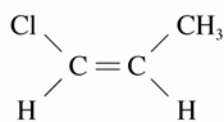
Os tres cloropropenos isómeros son:

1-cloropropeno: CHCl=CH-CH₃

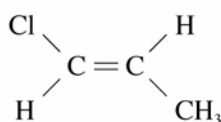
2-cloropropeno: CH₂=CCl-CH₃

3-cloropropeno: CH₂=CH-CH₂Cl

O **1-cloropropeno** presenta isomería xeométrica, dando os isómeros:



Cis-1-cloropropeno



Trans-1-cloropropeno

16. a) Escribe e nomea tres isómeros de posición do 1-pentanol. b) Escribe e nomea un isómero de función do 1-pentanol. c) O 2-butanol e o 2-metil-2-butanol ¿son isómeros?, ¿presenta algún deles isomería óptica? Razona as respostas. (*Selectividade COU. Set-00*)

Resolución:

a) Os tres isómeros de posición do 1-pentanol son:

1-pentanol: CH₂OH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

2-pentanol: CH₃-CHOH-CH₂-CH₂-CH₃

3-pentanol: CH₃-CH₂-CHOH-CH₂-CH₃

b) CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₃ : etilpropiléter

c) Escribimos as fórmulas dos compostos dados:

2-butanol: CH₃-CHOH-CH₂-CH₃

2-metil-2-butanol: $\text{CH}_3\text{-COH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Estes compostos teñen distintas fórmulas moleculares: a do 2-butanol é $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ e a do 2-metil-2-butanol é $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, entón **non son isómeros**.

Para saber se estes compostos presentan isomería óptica buscamos algún carbono asimétrico, xa que a presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula, fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Atopamos un carbono asimétrico (marcado cun asterisco) no 2-butanol e ningún no 2-metil-2-butanol, así que o **2-butanol** presenta isomería óptica:



17. a) Formula: 2-metil-2-pental; 2-cloro-1-buteno; propanamida; fenil-metil-cetona. b) Nomea: $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$. c) Señala os posibles carbonos asimétricos dos compostos dos puntos (a) e (b), razoando a resposta. (Selectividade COU. Xuñ-97)

Resolución:

a) 2-metil-2-pental: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{=C}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$

2-cloro-1-buteno: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl=CH}_2$

Propanamida: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$

Fenil-metil-cetona: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$

b) $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$: Etanoato de etilo

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$: etilamina

$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$: 2-bromopropano

$\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$: Ácido 2-hidroxipropanoico

c) O único composto dos apartados anteriores que ten algún carbono asimétrico, é dicir, un carbono unido a catro grupos diferentes (señalado por un asterisco) é o **ácido 2-hidroxipropanoico**:



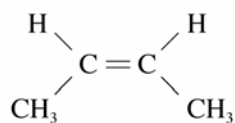
18. Considera a molécula de 2-buteno. Contesta razoadamente: a) ¿Que hibridación lle asignarías a cada un dos átomos de carbono da dita molécula? b) Analiza a posibilidade de isomería xeométrica (cis-trans) para ela. (Selectividade COU. Set-97)

Resolución:

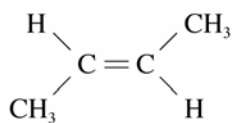
2-buteno: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

a) Os carbonos 1 e 4 só se enlazan con enlaces sinxelos, entón presentan hibridación sp^3 . Nos carbonos 2 e 3 hai un enlace dobre, polo tanto presentarán hibridación sp^2 .

b) A isomería cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Segundo isto, o **2-buteno** presenta isomería cis-trans, xa que ten dous carbonos unidos por un enlace dobre e a cada un deles enlázanse dous grupos distintos: un H e un CH_3 . Os dous isómeros son:



Cis-2-buteno



Trans-2-buteno

19. Sinala cun asterisco os átomos de carbono asimétricos presentes en: a) 1,1-dicloropropano, b) 1-bromo-2-metilpropano, c) 1,1-dicloro-2-metilbutano, d) 4-cloro-3-metil-2-butanol.

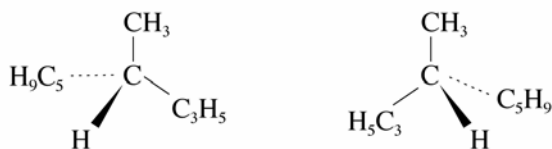
Resolución:

- a) 1,1-dicloropropano: $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \Rightarrow$ Non ten carbonos asimétricos.
 b) 1-bromo-2-metilpropano: $\text{BrCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \Rightarrow$ Non ten carbonos asimétricos.
 c) 1,1-dicloro-2-metilbutano: $\text{Cl}_2\text{CH}-*\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \Rightarrow$ O carbono asimétrico é o sinalado co asterisco.
 d) 4-cloro-3-metil-2-butanol: $\text{CH}_3-*\text{CHOH}-*\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl} \Rightarrow$ Os carbonos asimétricos son os sinalados co asterisco.

20. Para a molécula de 4,6-dimetil-2,5-octadieno, busca 2 enantiómeros e debúxaos con estruturas de cabaleta. ¿Pódense superpoñer?

Resolución:

4,6-dimetil-2,5-octadieno: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-*\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



Os dous enantiómeros nunca se poden superpoñer.

21. Formula e sinala os átomos de carbono asimétricos existentes nas moléculas seguintes: a) 3-metil-2-butanona. b) Ácido 2-propenoico. c) 2,3-butanodiol. d) 2,5-dimetil-3-hepteno. Razona as respostas. (Selectividade COU. Xuñ-98)

Resolución:

Chámase carbono asimétrico a aquel que está unido a catro grupos diferentes. Observando os grupos unidos a cada carbono dos compostos citados:

a) 3-metil-2-butanona: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
Non ten carbonos asimétricos.

b) Ácido 2-propenoico: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
Non ten carbonos asimétricos.

c) 2,3-butanodiol: $\text{CH}_3-*\text{CHOH}-*\text{CHOH}-\text{CH}_3$
Os carbonos asimétricos son os sinalados co asterisco.

d) 2,5-dimetil-3-hepteno: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-*\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
O carbono asimétrico é o sinalado co asterisco.

22. O ácido láctico é o ácido 2-hidroxiopropanoico. a) ¿Posúe algún carbono asimétrico na súa molécula? b) Debuxa os dous enantiómeros desta molécula. c) ¿É quiral o ácido láctico?

Resolución:

a) O ácido láctico ten un carbono asimétrico na súa molécula, o sinalado co asterisco:
 $\text{CH}_3-*\text{CHOH}-\text{COOH}$

b) Os dous enantiómeros son:



c) A presenza dun carbono asimétrico na molécula fai posible a existencia de enantiómeros, compostos que gardan entre si unha relación obxecto-imaxe especular e non se poden superpoñer, propiedade que se denomina quiralidade. Polo tanto, o ácido láctico **é quiral**.

23. O aminoácido alanina (ácido 2-aminopropanoico) ten isómeros ópticos. Formula este composto e indica por qué presenta isómeros ópticos.

Resolución:

Ácido 2-aminopropanoico: $\text{CH}_3\text{-*CHNH}_2\text{-COOH}$

A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Atopamos un **carbono asimétrico** (marcado cun asterisco) no ácido 2-aminopropanoico, que xustifica a existencia de isómeros ópticos.

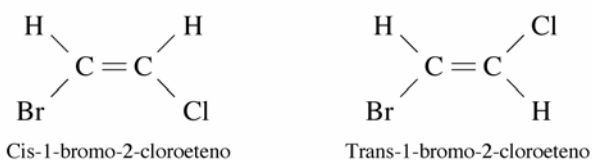
24. Indica en cales dos seguintes compostos existen isómeros xeométricos. Escribe as súas fórmulas e noméaos: a) 1,1-dicloroeteno; b) 1-bromo-2-cloroeteno; c) ácido 2-butenico; c) ácido 3-butenico; e) ácido 2-pentenodioico.

Resolución:

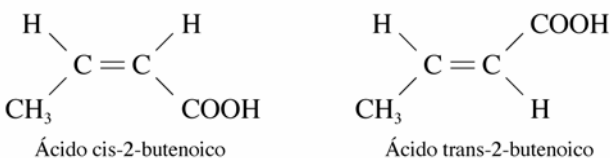
A isomería xeométrica ou cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Empregaremos este razoamento en cada un dos compostos que segue:

a) 1,1-dicloroeteno: $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2 \Rightarrow$ Non ten isómeros xeométricos.

b) 1-bromo-2-cloroeteno: $\text{BrCH}=\text{CHCl} \Rightarrow$ Ten isómeros xeométricos:

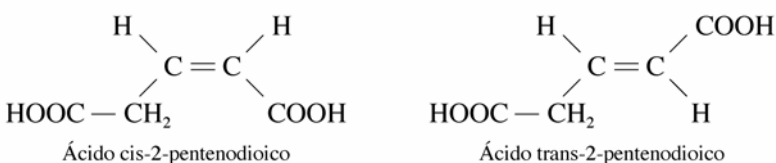


c) Ácido 2-butenico: $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-COOH} \Rightarrow$ Ten isómeros xeométricos:



d) Ácido 3-butenico: $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-COOH} \Rightarrow$ Non ten isómeros xeométricos.

e) Ácido 2-pentenodioico: $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-COOH} \Rightarrow$ Ten isómeros xeométricos:



25. a) Formula e nomea todas as cetonas saturadas posibles de cinco átomos de carbono. b) Indica os distintos tipos de isomería que presentan entre elas. Razona a resposta. (*Selectividade COU. Xuñ-99*)

Resolución:

a) 2-pentanona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

3-pentanona: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$

3-metil-2-butanona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$

b) 2-pentanona e 3-pentanona son isómeros estruturais de **posición**, xa que teñen a mesma fórmula molecular e o mesmo tipo de grupo funcional, diferenciándose na posición deste.

A 2-pentanona e a 3-metil-2-butanona son isómeros estruturais de **cadea**, xa que teñen a mesma fórmula molecular e o mesmo tipo de grupo funcional na mesma posición, diferenciándose no esqueleto formado polos átomos de carbono.

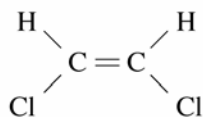
A 3-pentanona e a 3-metil-2-butanona son isómeros estruturais de **cadea** e de **posición** porque teñen a mesma fórmula molecular e o mesmo tipo de grupo funcional, diferenciándose na posición do grupo funcional e no esqueleto formado polos átomos de carbono.

26. O 1,2-dicloroeteno é un composto orgánico no que pode haber isomería cis-trans. a) Debuxa as fórmulas desenvoltas dos dous isómeros. b) ¿Cal deles terá un momento dipolar distinto de cero? c) ¿Que tipo de hibridación asignarías ao átomo de carbono nestes isómeros? Razona as túas respostas.

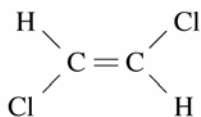
Resolución:

a) 1,2-dicloroeteno: ClCH=CHCl

Os dous isómeros cis-trans deste composto son:



Cis-1,2-dicloroeteno



Trans-1,2-dicloroeteno

b) No isómero **cis-1,2-dicloroeteno** non se anulan os momentos dipolares dos enlaces, polo que terá momento dipolar distinto de cero.

c) Cada carbono deste composto está enlazado mediante un enlace dobre ao outro carbono e mediante dous enlaces sinxelos a un átomo de cloro e outro de hidróxeno. Para explicar este tipo de enlace temos que supoñer que estes carbonos presentan hibridación sp^2 .

27. ¿Cal ou cales dos seguintes compostos poden ser opticamente activos? Razóao. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{-CHBr-CHCl-COOH}$; c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-COOH}$. (*Selectividade COU. Set-99*)

Resolución:

A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Este tipo de isómeros son opticamente activos, é dicir, desvían de distinta forma o plano de vibración da luz polarizada, un cun certo ángulo cara á dereita, (+) ou dextroxiro, e outro co mesmo ángulo cara á esquerda, (-) ou levoxiro. Buscaremos un carbono asimétrico nos compostos dados (que marcamos cun asterisco) para predicir se son opticamente activos:

a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3 \Rightarrow$ Non ten carbonos asimétricos, entón non pode ser opticamente activo.

b) $\text{CH}_3\text{-*CHBr-*CHCl-COOH} \Rightarrow$ Ten carbonos asimétricos, entón pode ser opticamente activo.

c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-*CHOH-COOH} \Rightarrow$ Ten un carbono asimétrico, entón pode ser opticamente activo.

28. Clasifica os seguintes reactivos en nucleófilos ou electrófilos: NH_3 , H^+ , NO_2^+ , OH^- , AlCl_3 , $\text{R}-\text{NH}_2$, CN^- .

Resolución:

Lembremos que:

Os reactivos nucleófilos (buscadores de núcleos positivos) teñen pares de electróns non enlazantes na molécula ou son ións negativos, de xeito que tenden a ceder pares de electróns e atacar ao substrato en zonas de baixa densidade electrónica. Actúan como bases de Lewis.

Os reactivos electrófilos (buscadores de electróns) teñen deficiencia de electróns, por ter carga positiva ou orbitais externos baleiros, de xeito que tenden a captar electróns e atacar ao substrato en zonas de alta densidade electrónica. Actúan como ácidos de Lewis.

Segundo esto:

NH_3 : Nucleófilo, xa que no nitróxeno do amoníaco hai un par de electróns non enlazante.

H^+ : Electrónimo, xa que a súa carga positiva indica que ten deficiencia de electróns.

NO_2^+ : Electrónimo, xa que a súa carga positiva indica que ten deficiencia de electróns.

OH^- : Nucleófilo, xa que a súa carga negativa indica un exceso de electróns.

AlCl_3 : Electrónimo, xa que se facemos a configuración electrónica para o aluminio vemos que, aínda despois de promocionar un electrón do orbital 3s ao 3p para formar tres enlaces, quedalle un orbital p baleiro.

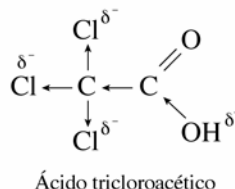
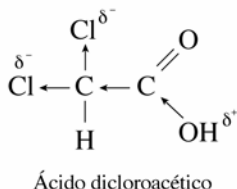
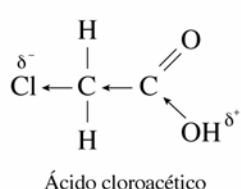
$\text{R}-\text{NH}_2$: Nucleófilo, xa que o nitróxeno ten un par de electróns non enlazante.

CN^- : Nucleófilo, xa que a súa carga negativa indica un exceso de electróns.

29. Xustifica a acidez dos tres derivados clorados do ácido acético, baseándote no efecto inductivo.

Resolución:

Lembremos que o efecto inductivo é un desprazamento permanente do par de electróns dun enlace sinxelo (sigma) cara ao átomo máis electronegativo dos que forman o enlace. Os átomos ou grupos de átomos que son máis electronegativos que o carbono teñen efecto inductivo negativo (-I). O cloro ten efecto inductivo negativo por ser máis electronegativo que o carbono.



en o protón que vai unido ao maior sexa a carga parcial r sexa o número grupos con

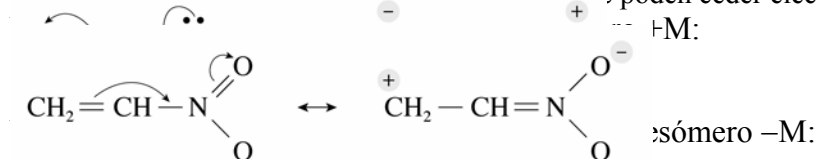
Apréciase como a medida que aumenta o número de átomos de cloro, o hidróxeno do grupo carboxilo cederase con maior facilidade, entón a acidez aumenta na orde:

Ácido cloroacético < ácido dicloroacético < ácido tricloroacético.

30. Explica o efecto mesómero que existe nos compostos: $\text{BrCH}=\text{CH}_2$ e $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$.

Resolución:

O efecto mesómero ou de resonancia é un desprazamento permanente dos electróns que forman un enlace π cara a un dos átomos enlazados, de xeito que se pode describir a polarización deste enlace mediante varias estruturas resoantes. Os grupos que atraen cara a si os electróns do enlace π teñen un efecto mesómero negativo (-M), mentres os grupos que repelen cara a si os electróns do enlace π teñen un efecto mesómero positivo (+M).



31. Identifica as seguintes especies químicas como ións carbonio, carbanións ou radicais libres:

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$ b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ c) $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}^+$
e) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$

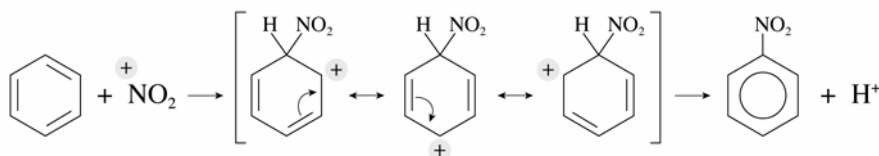
Resolución:

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot \Rightarrow$ radical libre
b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ \Rightarrow$ ión carbonio
c) $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \Rightarrow$ radical libre
d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}^+ \Rightarrow$ ión carbonio
e) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^- \Rightarrow$ carbanión
f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot \Rightarrow$ radical libre

32. A substitución dun átomo de hidróxeno do benceno por un grupo NO_2 suponse que ten lugar mediante o ataque dun ión nitronio (NO_2^+). ¿É un proceso nucleófilo, electrófilo ou por radicais libres? Razóao.

Resolución:

É un proceso **electrófilo**. O ión nitronio, con deficiencia de electróns, comportase como un reactivo electrófilo. O ión nitronio ten tendencia a captar electróns, polo que ataca ao anel bencénico que, co seu enlace π deslocalizado, ten unha zona de alta densidade electrónica. O ión nitronio atrae á nube electrónica do benceno facendo que aumente a densidade electrónica nese punto. Despois forma un enlace co orbital p dun dos átomos de carbono, empregando dous electróns do enlace π deslocalizado do anel. Resulta un ión complexo que se pode representar mediante varias estruturas de resonancia e que recupera a aromaticidade desprendendo un protón:



33. Tendo en conta a estabilidade dos radicais formados, razoa cuál é a ruptura homolítica máis probable do composto $\text{R}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Resolución:

A ruptura homolítica máis probable é:

Esquema 8-10

Así fórmanse un radical terciario e un radical primario, sen que se formen radicais metilo, os menos estables.

34. Deduce a forma máis probable de ruptura heterolítica nos compostos seguintes: $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

Resolución:

Se temos en conta a electronegatividade do Cl e do OH, as rupturas heterolíticas que teñen lugar nestes compostos serán:

Esquema 8-11

35. Razoa qué átomos da molécula de propenal experimentarán con máis facilidade un ataque nucleófilo.

Resolución:

Podemos representar a molécula de propenal como un híbrido de resonancia entre as seguintes estruturas:

Esquema 8-12

Os átomos de carbono (1) e (3) son os que experimentarán con máis facilidade un ataque nucleófilo, xa que adquiren carga parcial positiva polos desprazamentos dos electróns π .

36. Para a reacción: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{Br}^-$, razoa se o reactivo actúa como nucleófilo ou como electrófilo.

Resolución:

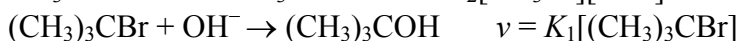
O reactivo é o anión OH^- . Este ión ten un exceso de carga negativa, entón comportarase como un reactivo nucleófilo que ataca ao carbono que vai unido ao Br, xa que este ten deficiencia electrónica debido ao efecto inductivo do Br:

Esquema 8-13

37. Ao estudar a reacción entre o bromometilo en medio básico para dar metanol, atópase que a ecuación de velocidade é $v = K_2[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$. Ao estudar a reacción do 2-bromo-2-metilpropano (t-BuBr) en medio básico para dar 2-metil-2-propanol, atópase que a ecuación de velocidade é $v = K_1[\text{t-BuBr}]$. Indica o tipo de reacción e propón un mecanismo para cada caso.

Resolución:

Observemos os dous procesos:

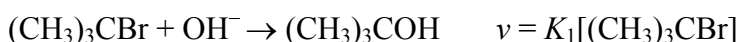


Nos dous casos trátase de **substitucións nucleófilas**, xa que un reactivo nucleófilo (OH^-) substitúe a un grupo electronegativo unido a un carbono saturado (Br).

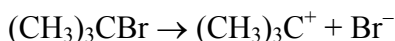
Examinando a cinética de cada proceso, podemos propoñer o seu mecanismo:



Ten cinética de segunda orde, é dicir, a velocidade do proceso depende das concentracións da substancia de partida (CH_3Br) e do reactivo nucleófilo (OH^-), polo que o mecanismo será $\text{S}_\text{N}2$: a ruptura e formación de novos enlaces é simultánea, coa formación dun complexo activado moi inestable no que coexisten os enlaces en período de formación cos que se comezan a romper (simbolizados por liñas de puntos):



Ten cinética de primeira orde, é dicir, a velocidade do proceso dependerá só da concentración do composto de partida ($(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$), polo que o mecanismo será $\text{S}_\text{N}1$: a reacción transcorre en dúas etapas. Primeiro hai unha ruptura heterolítica do enlace entre o carbono e o grupo saínte (Br), o que dá lugar á formación dun carbocatión:



A continuación o reactivo nucleófilo (OH^-) ataca ao carbocatión:



A primeira etapa ten unha enerxía de activación alta, polo que é a máis lenta e a que determina a velocidade da reacción, feito que explica a cinética de primeira orde.

38. Formula a reacción entre o 2-cloropropano e o hidróxido de sodio acuoso. Describe os dous posibles mecanismos mediante os que pode ocorrer a reacción.

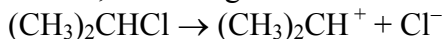
Resolución:

O hidróxido de sodio ionízase liberando ións OH^- , reactivo nucleófilo que substitúe ao cloro (grupo electronegativo unido a un carbono saturado) para producir 2-propanol. A reacción é unha substitución nucleófila:



Este proceso pode ocorrer segundo dous mecanismos diferentes:

S_N1: A reacción transcorre en dúas etapas. Primeiro hai unha ruptura heterolítica do enlace entre o carbono e o cloro, dando lugar á formación dun carbocatión:



A continuación o reactivo nucleófilo (OH^-) ataca ao carbocatión:



A primeira etapa ten unha enerxía de activación alta, polo que é a máis lenta e a que determina a velocidade da reacción. Segundo isto, a velocidade dependerá só da concentración do composto de partida e a cinética é de primeira orde.

S_N2: A ruptura e formación de novos enlaces é simultánea, coa formación dun complexo activado moi inestable no que coexisten os enlaces en período de formación cos que se comezan a romper (simbolizados por liñas de puntos):

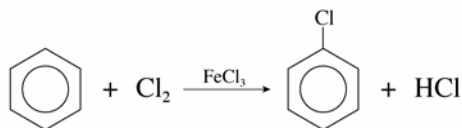


A velocidade do proceso depende das concentracións da substancia de partida e do reactivo nucleófilo, polo que a súa cinética é de segunda orde.

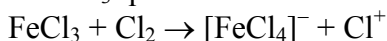
39. Formula a reacción que ocorre entre o cloro (Cl_2) e o benceno en presenza de FeCl_3 . Explica o mecanismo polo que transcorre.

Resolución:

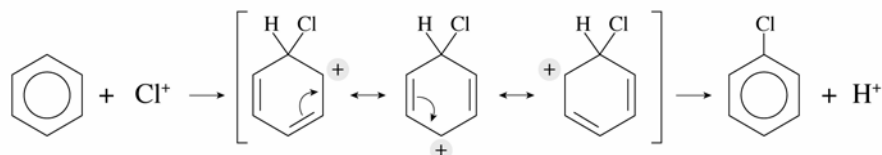
Cando o benceno reacciona cun halóxeno en presenza de catalizadores como o FeCl_3 ocorre unha reacción de haloxenación, que non é máis que unha reacción de substitución electrófila. A reacción global é:



O FeCl_3 que actúa como catalizador é un ácido de Lewis que axuda a obter o reactivo electrófilo:



O ión Cl^+ , con deficiencia de electróns, compórtase como un reactivo electrófilo. O Cl^+ , tende a captar electróns, polo que ataca ao anel bencénico que, co seu enlace π deslocalizado, ten unha zona de alta densidade electrónica. O ión Cl^+ atrae á nube electrónica do benceno facendo que aumente a densidade electrónica nese punto. Despois, forma un enlace co orbital p dun dos átomos de carbono empregando dous electróns do enlace π deslocalizado do anel. Resulta un ión complexo que se pode representar mediante varias estruturas de resonancia e que recupera a aromaticidade desprendendo un protón:



O protón desprendido únese ao ión $[\text{FeCl}_4]^-$ que se descompón rexenerando o catalizador:



40. Os compostos que se obteñen mediante a adición electrófila de bromuro de hidróxeno ao 1-buteno e ao 2-buteno ¿son iguais ou diferentes? Razóao.

Resolución:

As reaccións de adición electrófila seguen a regra de Markownikoff: cando se adiciona un reactivo asimétrico, como os haloxenuros de hidróxeno, sobre un enlace múltiple carbono-carbono, realízase de maneira que a parte positiva do reactivo adiciónase ao átomo de carbono máis hidroxenado. No reactivo HBr a parte positiva é o hidróxeno e a negativa o bromo. Aplicando esta regra á reacción do bromuro de hidróxeno co 1-buteno e co 2-buteno obtemos as reaccións:

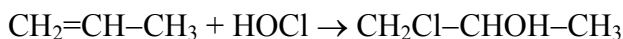


Os compostos obtidos nos dous casos **son iguais**.

41. Como resultado da reacción de adición electrófila de ácido hipocloroso ao propeno, fórmase unha clorhidrina. Se se sabe que o cloro do ácido hipocloroso se comporta como fragmento positivo e que o grupo hidroxilo é fragmento negativo, ¿cal será o nome da clorhidrina formada? Explica o mecanismo desta reacción.

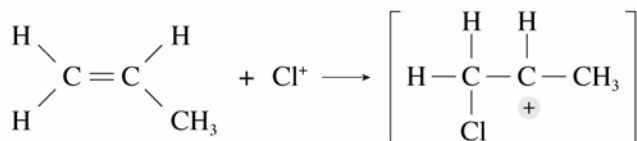
Resolución:

As reaccións de adición electrófila seguen a regra de Markownikoff: cando se adiciona un reactivo asimétrico, como os haloxenuros de hidróxeno, sobre un enlace múltiple carbono-carbono, realízase de maneira que a parte positiva do reactivo adiciónase ao átomo de carbono máis hidroxenado. Neste caso dáse a reacción:

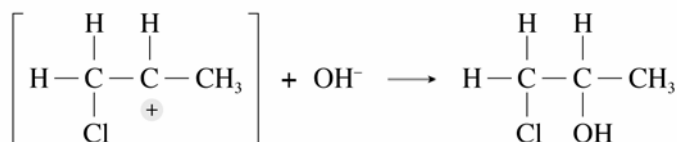


A clorhidrina formada é: **1-cloro-2-propanol**

Esta reacción ocorre mediante un mecanismo en dúas etapas con cinética de primeira orde. Primeiro o axente electrófilo ataca ao enlace π , formando un ión carbonio intermedio:



A continuación, o ión carbonio reacciona rapidamente adicionando o fragmento negativo do reactivo inicial:



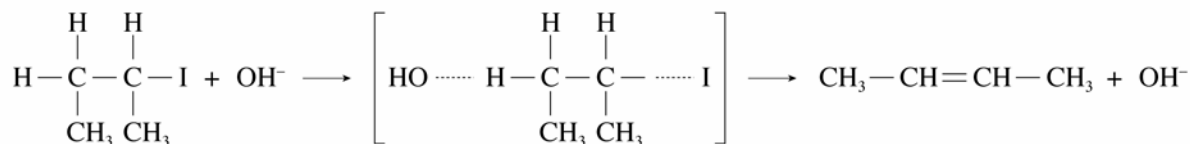
42. Cando se fai reaccionar 2-iodobutano con hidróxido de potasio en disolución acuosa de KOH, e a 100 °C, prodúcese unha reacción de eliminación E2. Explica en qué consiste e di cal será o composto que predomina.

Resolución:

Nas reaccións de eliminación o ataque dunha base de Lewis produce a eliminación de dous átomos ou grupos de átomos do substrato, sen que se incorporen outras especies químicas. Este tipo de reacción segue a regra de Saytzev: fórmase, preferentemente, a olefina máis substituída. Neste caso o composto que predomina é o **2-buteno**:



Cando ten lugar mediante un mecanismo E2 (mecanismo favorecido polo emprego de bases fortes), a reacción ocorre nunha soa etapa. A base ataca a un protón do átomo de carbono adxacente (carbono β) ao enlazado ao iodo, ao tempo que se rompe o enlace que une este grupo co carbono. O resultado é a formación dun dobre enlace:

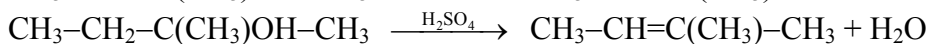
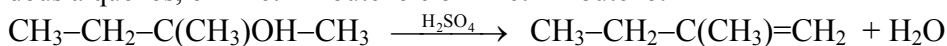


A cinética é de segunda orde.

43. Ao reaccionar o 2-metil-2-butanol con ácido sulfúrico en quente, obtéñense diferentes alquenos. Formula a reacción e xustifica cál será o alqueno que se obtén en maior proporción.

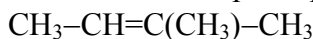
Resolución:

A obtención de alquenos por deshidratación de alcohois é unha reacción de eliminación, Neste caso pode dar lugar a dous alquenos, o 2-metil-1-buteno e o 2-metil-2-buteno:



Se este tipo de reacción segue a regra de Saytzev: fórmase, preferentemente, a olefina máis substituída.

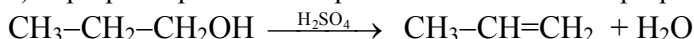
Neste caso o composto predominante é o **2-metil-2-buteno**:



44. A partir do 1-propanol, indica algún xeito para obter: a) propeno; b) 2-bromopropano; propano.

Resolución:

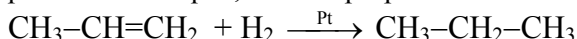
a) O propanol pode obterse por deshidratación do 1-propanol en medio ácido sulfúrico en quente:



b) Unha vez obtido o propeno anterior, pódese realizar unha reacción de adición de HBr para formar 2-bromopropano:



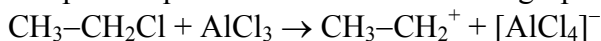
c) Se co propeno se realiza unha reacción de adición de hidróxeno, empregando catalizadores como o platino o paladio ou o níquel, obtense propano:



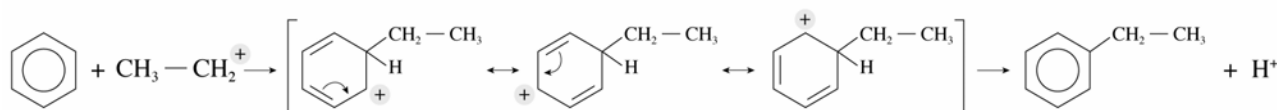
45. A reacción de Friedel-Crafts é unha reacción de substitución do benceno con haloxenuros de alquilo. Escribe a ecuación desta reacción empregando benceno e cloruro de etilo.

Resolución:

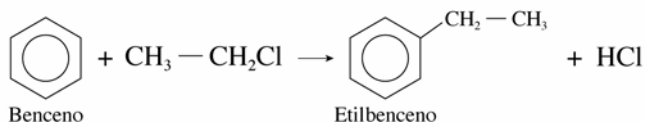
Nesta reacción emprégase un catalizador, por exemplo o AlCl_3 que é un ácido de Lewis que forma complexos que deixan en liberdade aos grupos electrófilos. Neste caso:



O catión $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ compórtase como electrófilo que, ao aproximarse a un átomo de carbono do anel aromático, atrae á nube electrónica e fai que aumente a densidade electrónica nese punto. A continuación, forma un enlace co orbital p dun átomo de carbono e o seu orbital baleiro, empregando dous electróns do enlace π deslocalizado do anel. Resulta un ión complexo que se pode representar mediante varias estruturas de resonancia e que recupera a aromaticidade dando etilbenceno e desprendendo un protón:



Recupérase o catalizador e a reacción global será:



46. Razona a qué tipo de reacción corresponden as que seguen:

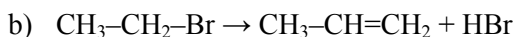
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{Cl}^-$
- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHI-CH}_3$

Resolución:

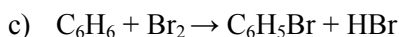


Reacción de esterificación entre o ácido e o alcohol con eliminación de auga e formación dun éster:

Esquema 8-14

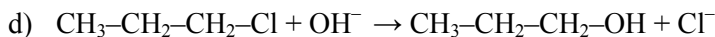


Reacción de eliminación. O substrato bromoetano perde un átomo de bromo e un átomo de hidróxeno unido ao carbono β. Fórmase un enlace dobre entre os dous átomos de carbono que perderon estes átomos.

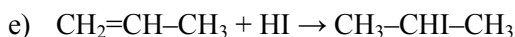


Reacción de substitución electrófila. O reactivo electrófilo Br⁺, formado a partir do Br₂ por acción dun catalizador, ataca ao anel aromático no punto no que a nube electrónica crea unha alta densidade electrónica. O átomo de hidróxeno, substituído polo Br, sae como protón e únese ao ión Br⁻ para formar HBr.

Esquema 8-15



Reacción de substitución nucleófila. O ión OH⁻ actúa como reactivo nucleófilo uníndose ao carbocatión CH₃-CH₂-CH₂⁺ e substituíndo ao Cl.



Reacción de adición electrófila. O ión H⁺ comeza un ataque electrófilo formándose un carbocatión. A continuación, o carbocatión reacciona co nucleófilo I⁻.

Esquema 8-16

47. Completa as reacción seguintes:

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \dots + \text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{CH}\equiv\text{CH} + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow \dots + \dots$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \dots + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow{\text{KOH (alcohol)}} \dots + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \dots + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (conc)}} \dots + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \dots$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \dots$
- $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow \dots + \dots$
- $\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{ICH}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \dots + \text{HI}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{COH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (conc)}} \dots + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \dots + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \dots$

- o) $C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{calor}} \dots + H_2O$
 p) $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} \dots$
 q) $CH_3-COOH + CH_3OH \rightarrow \dots + H_2O$
 r) $CH_2=CH-CH_3 + HI \rightarrow \dots$
 s) $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} \dots + HOOC-CH_2-CH_3$

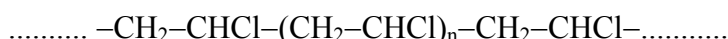
Resolución:

- a) $CH_3-CH_2Cl + 2 NH_3 \rightarrow CH_3-CH_2NH_2 + NH_4Cl$
 b) $CH \equiv CH + 5/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + H_2O$
 c) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$
 d) $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
 e) $CH_3-CH_2-CHCl-CH_2-CH_3 \xrightarrow{KOH \text{ (alcohol)}} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 + HCl$
 f) $CH_3-CHOH-CH_3 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3 + H_2O$
 g) $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ (conc)}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
 h) $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br$
 i) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-CH_2-CH_2-COOH$
 j) $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$
 k) $CH_3-NH_2 + ICH_3 \xrightarrow{NaOH} CH_3-NH-CH_3 + HI$
 l) $(CH_3)_3COH \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ (conc)}} CH_2=CH-CH_3 + H_2O$
 m) $C_6H_6 + CH_3-CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} \text{C}_6\text{H}_4(NO_2)CH_2CH_3 + HCl$
 n) $CH_3-CH_2-CO-CH_3 + LiAlH_4 \rightarrow CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$
 o) $C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{calor}} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3H$
 p) $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$
 q) $CH_3-COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3-COOCH_3 + H_2O$
 r) $CH_2=CH-CH_3 + HI \rightarrow CH_3-CHI-CH_3$
 s) $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-CO-CH_3 + HOOC-CH_2-CH_3$

48. Calcula a masa molecular dunha mostra de PVC que está formada por 4200 monómeros de cloroetano.

Resolución:

O PVC é un polímero sintético de adición que se forma a partir do cloroeteno ou cloruro de vinilo, que ten por fórmula xeral:



O grupo que se repite é o $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$

Sabendo que na mostra hai 4200 monómeros como este, podemos calcular a masa molecular do polímero:

$$M_r(\text{CH}_2-\text{CHCl}) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 3 + 35,5 = 62,5$$

$$M_r(\text{CH}_2-\text{CHCl})_{4200} = 62,5 \cdot 4200 = \mathbf{262\ 500}$$

49. Escribe o polímero de adición que se obtén a partir do 2-cloro-1-propeno.

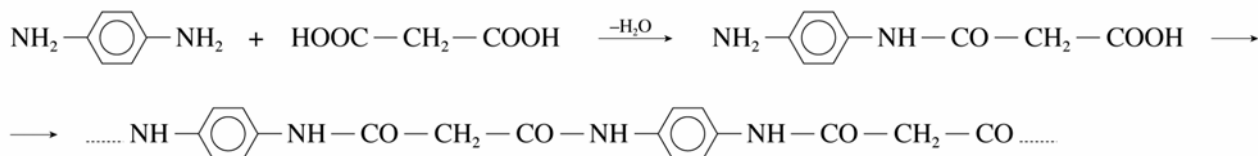
Resolución:

Os polímeros de adición resultan da unión sucesiva de moléculas de monómero para dar un único produto: o polímero.



50. Escribe o polímero de condensación que se obtería a partir do 1,4-diaminobenceno e o ácido propanoico.

Resolución:



51. ¿Qué diferencia hai entre unha poliamida e un poliéster?

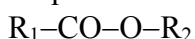
Resolución:

Ambos son polímeros de condensación que constitúen o que denominamos fibras sintéticas, pero diferéncianse no tipo de monómeros que os compoñen.

As poliamidas caracterízanse pola repetición de monómeros unidos entre si por enlaces amida:



Os poliésteres caracterízanse porque a unión entre monómeros é a través de enlaces éster:



52. Fai unha lista de tódolos polímeros que atopas entre os obxectos que hai na túa vivenda.

Resolución:

Cada alumno fará unha lista propia na que aparecerán os distintos polímeros que atopan nas súas vivendas e o obxecto no que o atoparon. Aparecerán nela, por exemplo: teflón, silicona, polietileno, PVC, bakelita, poliestireno, nailon, poliuretano, etc.

53. Indica cáles son os problemas medioambientais asociados aos plásticos.

Resolución:

O problemas da industria do plástico son similares aos da industria química en xeral. Dado que os plásticos son relativamente inertes, os produtos rematados non representan ningún perigo para o fabricante ou o usuario. Sen embargo, demostrouse que algúns monómeros empregados na fabricación de plásticos producen cancro. Do mesmo xeito, o benceno (unha materia prima na fabricación de, por exemplo, o nailon) é canceríxeno. Por outra banda, a maioría dos plásticos sintéticos non poden ser degradados ou se degradan con moita lentitude. Ao contrario que a madeira, o papel, as fibras naturais ou incluso o metal e o vidro, non se oxidan nin se descompoñen co tempo. Desenvolvéronse algúns plásticos degradables, pero ningún amosou ser válido para as condicións da maioría dos vertedoiros de lixo. En definitiva, a eliminación dos plásticos representa un problema medioambiental. O método máis práctico para solucionar este problema é a reciclaxe, que se emprega, por exemplo, coas botellas de bebidas fabricadas con tereftalato de polietileno. Neste caso, a reciclaxe é un proceso bastante sinxelo. Estanse desenvolvendo solucións máis complexas para o tratamento dos plásticos que constitúen una parte moi visible, se ben relativamente pequena, dos residuos sólidos.

PROBLEMAS E CUESTIÓNS DE SELECTIVIDADE

- **Formula:** a) 2,4-hexanodiol; b) Propanal; c) N-metilbutanoamida; d) Etanonitrilo; e) 2-bromopropano. (*Xuñ-96*)

Resolución:

- a) 2,4-hexanodiol: $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$
- b) Propanal: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$
- c) N-metilbutanoamida: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONHCH}_3$
- d) Etanonitrilo: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$
- e) 2-bromopropano: $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$

- **Formula e nomea:** a) Un alcohol de tres átomos de carbono que teña o grupo funcional sobre un carbono terminal. b) Un ácido carboxílico de catro átomos de carbono. c) O éster que resulta da combinación dos dous compostos anteriores. (*Set-96*)

Resolución:

- a) 1-propanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
- b) Ácido butanoico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- c) Butanoato de propilo: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

- **a) Nomea os seguintes compostos:** a₁) COOH-CH=CH-CH_3 ; a₂) $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-COOH}$; a₃) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; a₄) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$; a₅) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$. **b) Formula e nomea:** b₁) Un isómero de cadea do composto a₄; b₂) Un isómero de función do composto a₅. (*Xuñ-97*)

Resolución:

a) Os nomes para estes compostos son:

- a₁) COOH-CH=CH-CH_3 : ácido 2-butenico
- a₂) $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-COOH}$: ácido 3-hidroxipropanoico
- a₃) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$: 3-metilhexano
- a₄) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$: 1-buteno
- a₅) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$: etilmetiléter

b)

- b₁) Un isómero de cadea do 1-buteno é o 2-metilpropeno: $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$
- b₂) Un isómero de función do etilmetiléter é o 1-propanol: $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CH}_3$

- **Formula os catro compostos seguintes e localiza os átomos de carbono asimétrico existentes en cada un deles:** a) 3-metil-2-butanona; b) Ácido 2-propenoico; c) 2,3-butanodiol; d) 2,5-dimetil-3-hepteno. ¿Presentan isomería xeométrica? Nomea e formula no seu caso os isómeros correspondentes. (*Set-97*)

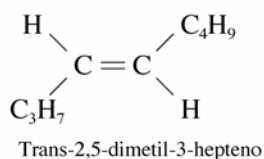
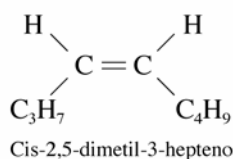
Resolución:

Marcamos cun asterisco os átomos de carbono asimétrico dos compostos:

- a) 3-metil-2-butanona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$
- b) Ácido 2-propenoico: COOH-CH=CH_2
- c) 2,3-butanodiol: $\text{CH}_3\text{-*CHOH-*CHOH-CH}_3$
- d) 2,5-dimetil-3-hepteno: $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=CH-*CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$

A isomería xeométrica ou cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Empregando este

razoamento en cada un dos compostos anteriores, observamos que só presenta isomería xeométrica o **2,5-dimetil-3-hepteno**. Os isómeros correspondentes son:



- **Escribe e nomea cinco compostos isómeros de fórmula molecular C_6H_{14} . (Xuñ-98)**

Resolución:

Hexano: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

2-metilpentano: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

3-metilpentano: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

2,3-dimetilbutano: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$

2,2-dimetilbutano: $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

- **a) Formula os compostos: 1-cloro-2-buteno; ácido 2-pentenodioico; butanoato de etilo; etanamida. b) ¿Cal ou cales dos compostos anteriores presentan isomería cis-trans? ¿Son opticamente activos? Razóao. c) Escribe as fórmulas desenvolvidas dos isómeros correspondentes. (Set-98)**

Resolución:

a) 1-cloro-2-buteno: $\text{ClCH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$

Ácido 2-pentenodioico: $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH=CH-COOH}$

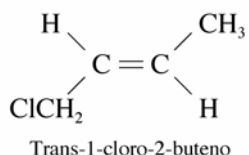
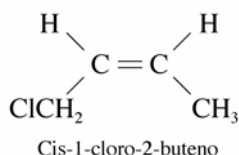
Butanoato de etilo: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$

Etanamida: $\text{CH}_3\text{-CONH}_2$

b) A isomería xeométrica ou cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Empregando este razoamento en cada un dos compostos anteriores, observamos que presentan isomería xeométrica o **1-cloro-2-buteno** e o **ácido 2-pentenodioico**.

A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Este tipo de isómeros son opticamente activos, é dicir, desvían de distinta forma o plano de vibración da luz polarizada, un cun certo ángulo cara á dereita, (+) ou dextroxiro, e outro co mesmo ángulo cara á esquerda, (-) ou levoxiro. Buscamos carbonos asimétricos nos compostos dados para predicir se son opticamente activos e non atopamos ningún, entón estes compostos non son opticamente activos.

c) Escribimos as fórmulas desenvolvidas para os isómeros xeométricos do 1-cloro-2-buteno e do ácido 2-pentenodioico:



- **Nomea e formula, segundo corresponda, as seguintes especies químicas: a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$; b) $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$; c) Propanoato de etilo; d) Propanona; e) 1-penten-3-ino. (Xuñ-99)**

Resolución:

a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$: etilmetiléter.

b) $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$: 2,3-hexadieno.

- c) Propanoato de etilo: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$
 d) Propanona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
 e) 1-penten-3-ino: $\text{CH}_2\text{=CH-C}\equiv\text{C-CH}_3$

- **Formula os seguintes compostos: a) 2,3-dimetilhexano; b) 5-metil-hex-2-eno; c) Hex-3-eno-1,5-diino; d) Hex-1-en-4-ino. (Set-99)**

Resolución:

- a) 2,3-dimetilhexano: $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 b) 5-metil-hex-2-eno: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$
 c) Hex-3-eno-1,5-diino: $\text{CH}\equiv\text{C-CH=CH-C}\equiv\text{CH}$
 d) Hex-1-en-4-ino: $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$

- **a) Formula e nomea, segundo corresponda, os seguintes compostos orgánicos: a₁) 3-propil-1,5-heptadiino; a₂) 2-metilpropanal; a₃) $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$; a₄) $\text{CH}\equiv\text{C-COOH}$; a₅) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$. b) Algún deles presenta isomería óptica? Razona a resposta. (Xuñ-00)**

Resolución:

- a)
 a₁) 3-propil-1,5-heptadiino: $\text{CH}\equiv\text{C-CH(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$
 a₂) 2-metilpropanal: $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CHO}$
 a₃) $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$: Etilmetilamina.
 a₄) $\text{CH}\equiv\text{C-COOH}$: Ácido propinoico.
 a₅) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$: 1,2-propanodiol.

b) Para saber se estes compostos presentan isomería óptica, buscamos algún carbono asimétrico, xa que a presenza dun carbono asimétrico na molécula (unido a catro grupos diferentes) fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Atopamos un carbono asimétrico (marcado cun asterisco) no **3-propil-1,5-heptadiino** e no **1,2-propanodiol**, entón estes dous compostos presentan isomería óptica:

- 3-propil-1,5-heptadiino: $\text{CH}\equiv\text{C-}^*\text{CH(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$
 1,2-propanodiol: $\text{CH}_3\text{-}^*\text{CHOH-CH}_2\text{OH}$

- **Explica os tipos de estereoisomería que se poden atopar no 2,3-dicloro-2-buteno e no 2-butanol, formulando os posibles estereoisómeros existentes para cada composto. (Xuñ-01)**

Resolución:

Comezamos por formular estes compostos:

2,3-dicloro-2-buteno: $\text{CH}_2\text{-CCl=CCl-CH}_3$

2-butanol: $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$

A isomería xeométrica ou cis-trans dáse en compostos nos que dous átomos de carbono están unidos mediante un enlace que ten imposibilidade de xiro (enlace dobre, ou sinxelo que forma parte dun ciclo) e nos que cada un destes átomos de carbono está enlazado a grupos atómicos diferentes. Empregando este razoamento en cada un dos compostos anteriores, observamos que o **2,3-dicloro-2-buteno presenta isomería xeométrica**. As fórmulas dos isómeros xeométricos deste composto son:

Esquema 8-17

A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Se buscamos carbonos asimétricos nos compostos dados para predicir se son ópticamente activos atopamos un no 2-butanol, $\text{CH}_3\text{-}^*\text{CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$, entón o **2-butanol presenta isomería óptica**, dando dous isómeros de fórmulas:

Esquema 8-18

- a) Escribe a estrutura de 4 aminas acíclicas de fórmula $C_5H_{11}N$ que presenten isomería xeométrica e dálles nome. b) Nomea unha das parellas de isómeros xeométricos e escribe as súas estruturas xeométricas no plano. c) ¿Algún dos compostos anteriores presenta isomería óptica? Se así fora, indica a estrutura dos isómeros. (Set-01)

Resolución:

a) Esquema 8-19

b) Cis-1-pentenilamina e trans-1-pentenilamina

Esquema 8-20

c) A presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Este tipo de isómeros son opticamente activos, é dicir, desvían de distinta forma o plano de vibración da luz polarizada, un cun certo ángulo cara á dereita, (+) ou dextroxiro, e outro co mesmo ángulo cara á esquerda, (-) ou levoxiro. Buscamos carbonos asimétricos nos compostos dados para predicir se son opticamente activos e non atopamos ningún, entón estes compostos non presentan isomería óptica.

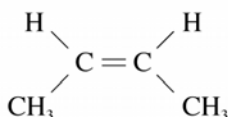
- a) Escribe e nomea todos os isómeros de fórmula C_4H_8 . b) Di a qué tipo de isomería pertencen. (Xuñ-02)

Resolución:

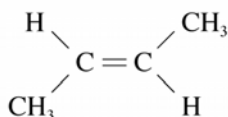
a) Formulas dos isómeros de fórmula C_4H_8 :

1-buteno: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

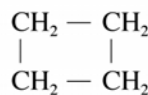
2-metilpropeno: $CH_2=C(CH_3)-CH_3$



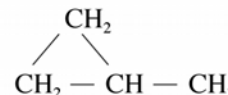
Cis-2-buteno



Trans-2-buteno



Ciclobutano



Metilciclopropano

b) O 1-buteno, o 2-metilpropeno o ciclobutano e o metilciclopropano son isómeros **de cadea**. O cis-2-buteno e o trans-2-buteno son isómeros **xeométricos** ou cis-trans.

- Indica, en xeral, qué compostos presentan isomería óptica. Escribe estes isómeros nos seguintes casos: a) Benceno, b) 3-metilhexano, c) 2-butanol. Razona a resposta. (Set-02)

Resolución:

En xeral, a presenza dun carbono asimétrico (unido a catro grupos diferentes) na molécula fai posible a existencia de enantiómeros ou isómeros ópticos. Este tipo de isómeros son opticamente activos, é dicir, desvían de distinta forma o plano de vibración da luz polarizada, un cun certo ángulo cara á dereita, (+) ou dextroxiro, e outro co mesmo ángulo cara á esquerda, (-) ou levoxiro. Nos exemplos citados:

a) Benceno: C_6H_6 . Non presenta isómeros ópticos porque non ten carbonos asimétricos xa que cada un dos seis carbonos do benceno están enlazados tres átomos, nunca a catro.

b) 3-metilhexano: Presenta isomería óptica porque ten un carbono asimétrico, o sinalado cun asterisco: $CH_3-CH_2-^*CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$. As fórmulas dos dous enantiómeros son:

Esquema 8-21

c) 2-butanol: Presenta isomería óptica porque ten un carbono asimétrico, o sinalado cun asterisco: $CH_3-^*CHOH-CH_2-CH_3$. As fórmulas dos dous enantiómeros son:

Esquema 8-22