

TEMA 1: LA TRANSFORMACIÓN QUÍMICA. LEYES PONDERALES. TEORÍA DE DALTON. LEY DE GAY-LUSSAC. HIPÓTESIS DE AVOGADRO.

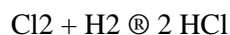
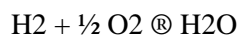
1.- CONCEPTOS ELEMENTALES

- **Elemento químico:** Un elemento químico es una sustancia que no puede descomponerse en otras más sencillas, utilizando los medios químicos habituales. Se representa mediante símbolos.
- **Compuesto químico:** Un compuesto químico es una sustancia formada por dos o más elementos en proporciones invariables que pueden descomponerse en ellos por procedimientos químicos. Sus propiedades son diferentes a las de los elementos que lo constituyen, llevando asociada a su formación una absorción o desprendimiento de energía. Se representan mediante fórmulas.
- **Mezcla:** Las mezclas se forman a partir de dos o más compuestos en proporción variable, conservando éstos sus propiedades específicas y pudiéndose separar por procedimientos físicos. Pueden ser homogéneas o heterogéneas.
- **Mezcla heterogénea:** Una mezcla es heterogénea cuando la distribución de los compuestos que la constituyen no es uniforme, pudiéndose identificar sus componentes. Químicamente hablando, a cada uno de éstos se le denomina fase. Un ejemplo de mezcla heterogénea es el granito, en el que podemos identificar tres componentes o fases desigualmente repartidos en la roca: cuarzo, feldespato y mica.
- **Mezcla homogénea:** Una mezcla es homogénea cuando los compuestos que la forman se han mezclado uniformemente, teniendo la misma composición en todos sus puntos. Son mezclas homogéneas las disoluciones en las que el compuesto que está en mayor proporción se denomina disolvente y el que está en menor proporción soluto.

2.- LA TRANSFORMACIÓN QUÍMICA

- **Transformaciones químicas:** Son procesos mediante los que desaparecen unas sustancias o reactivos para aparecer otras nuevas o productos.
- **Ecuaciones químicas:** Una ecuación química es la representación escrita de las reacciones o transformaciones químicas. Una ecuación química consta de 2 miembros: en el primero se encuentran los reactivos y en el segundo los productos, entre ellos se coloca el signo ® para indicar el sentido en el que se produce la reacción

Algunos ejemplos de reacciones químicas son los siguientes:



Las reacciones químicas se pueden clasificar de la siguiente manera:

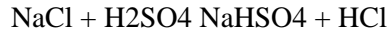
Según su energía: Exotérmicas: Son las reacciones que se producen espontáneamente con liberación de energía en forma de calor. Por ejemplo:



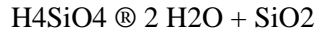
Endotérmicas: Una reacción es endotérmica cuando es necesario suministrar energía a los reactivos para obtener los productos. Por ejemplo:



Según su equilibrio: Reversibles: O equilibrios químicos. Son aquellas que a partir de los productos se pueden obtener de nuevo los reactivos, por lo que se dan en ambos sentidos:

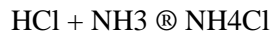
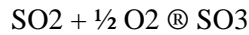
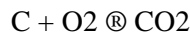


Irreversibles: Se producen en un solo sentido



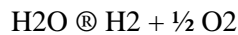
Hay diversos tipos de reacciones químicas, las más importantes son:

- **Síntesis:** Es la combinación de dos o más sustancias para obtener un único compuesto. Estas sustancias pueden ser dos elementos, un elemento y un compuesto o dos compuestos:

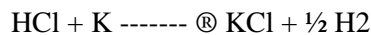


- **Descomposición:** Es la formación de dos o más sustancias a partir de un solo compuesto. Se pueden considerar opuestas a las anteriores. La descomposición puede lograrse mediante el aporte de algún tipo de energía, como la térmica, la eléctrica...:

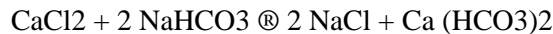
Ejemplos:



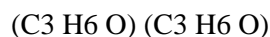
- **Desplazamiento o sustitución:** Es la reacción que se produce entre un compuesto y un elemento, uniéndose éste al compuesto y liberándose un elemento que formaba parte de él, siendo, por tanto, desplazado:



- **Doble desplazamiento o metátesis:** Es la reacción que se produce entre dos compuestos con un doble intercambio o sustitución entre ambos: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{AgCl}$



- **Reagrupamiento interno o cambio isomérico:** Es la transformación de un compuesto en otro, manteniéndose la cantidad inicial de cada uno de los elementos. (*Ejemplo de las piezas del lego*). Por ejemplo:



3.- LEYES PONDERALES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

3.1.- Ley de conservación de la materia o ley de LAVOISIER

Lavoisier fue el primero en sistematizar el estudio de las reacciones químicas y enunció en 1785 la ley de conservación de la materia:

En toda reacción química la masa total de los reactivos es igual a la masa total de los productos obtenidos

Esta ley es cierta pero incompleta ya que materia y energía son conceptos interrelacionados, y la materia puede transformarse en energía según la ecuación de Einstein:

Por tanto, la que se ha de considerar como cierta es la de Einstein: En todo sistema, la suma de materia y energía permanece constante.

3.2.- Ley de las proporciones definidas o ley de PROUST.

Proust enunció en 1801 la ley que lleva su nombre:

Cada vez que dos elementos se unen para formar un compuesto determinado, lo hacen siempre en la misma proporción de peso

Por tanto, si ponemos dos cantidades no estequiométricas de elementos para que reaccionen, uno de ellos reaccionará totalmente pero sobrará una cantidad del otro elemento. A esa cantidad sobrante se le denomina *exceso de reactivo*.

Por ejemplo: Supongamos que tenemos un compuesto AB y que para su obtención hemos necesitado a gramos de A y b gramos de B, siendo la relación entre sus masas a/b.

Si pusiéramos del elemento A, 2a gramos y del B, b gramos quedarían a gramos del elemento A sin reaccionar y ese sería el exceso de reactivo.

3.3.- Ley de las proporciones múltiples o ley de DALTON.

Dalton elaboró la primera teoría atómica y realizó numerosos trabajos fruto de los cuales es esta ley que formuló en 1803:

Si dos elementos químicos se combinan para formar distintos compuestos y la cantidad de uno de ellos permanece fija, las cantidades del otro que se combinan con él están en una relación numérica sencilla:

Por ejemplo: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$

De la primera reacción tenemos la relación:

Masa de O_2 16 g

=

Masa de H_2 2 g

De la segunda reacción tenemos la relación:

Masa de O₂ 32 16

=

Masa de H₂ 2 1

Por lo tanto, la masa de O₂ que se combina con una cantidad fija de H, para formar agua o agua oxigenada está en una relación numérica sencilla de 16/8 o lo que es lo mismo de 2/1.

3.4.– Ley de las proporciones recíprocas o ley de RICHTER.

En 1792, antes de que Proust y Dalton enunciaran sus leyes, Richter enunció esta ley:

Si pesos de distintos elementos se combinan con un mismo peso de un elemento determinado, cuando esos elementos se combinen entre sí, sus pesos relativos serán múltiplos o submúltiplos de aquellos pesos

Así, por ejemplo, en el óxido de hierro (II) (FeO) y en el monóxido de azufre (SO), la cantidad de oxígeno que se combina con los otros elementos es la misma, obteniéndose las siguientes relaciones:

Fe 56 S 32

= ; ----- =

O 16 O 16

Luego cuando el hierro y el azufre se combinen para formar sulfuro de hierro (II) (FeS) o sulfuro de hierro (III) (Fe₂S₃), sus pesos relativos serán múltiplos de los de su combinación con el oxígeno, es decir:

FeS: Fe 56 Fe₂S₃: Fe 56 . 2

= ; =

S 32 S 32 . 3

4.– LEY DE LOS VOLÚMENES DE COMBINACIÓN O LEY DE GAY–LUSSAC.

En 1808 enunció esta ley que lleva su nombre:

Cuando dos o más sustancias gaseosas reaccionan entre sí para dar otra sustancia, gaseosa o no, los volúmenes que ocupan estos gases, medidos en las mismas condiciones, guardan una relación sencilla de números enteros

5.– TEORÍA ATÓMICA DE DALTON

Dalton formuló la primera teoría atómica en 1803 y se puede resumir en los siguientes puntos:

- Los elementos están formados por partículas independientes e indestructibles: átomos
- Todos los átomos de un elemento determinado son iguales en masa y propiedades, y diferentes a los de cualquier otro elemento.
- Los compuestos están formados a partir de átomos de distintos elementos, entre los que se establece

una relación numérica sencilla.

- La relación que se establece entre los átomos que forman un compuesto, hacen que éste presente unas propiedades características y que su masa sea siempre la misma.

Basándonos en esta teoría podemos explicar las leyes ponderales, ya que el peso de un átomo de un compuesto estará determinado por el nº y peso de los átomos elementales que lo forman.

6.- HIPÓTESIS DE AVOGADRO

Se puede resumir del siguiente modo:

En las mismas condiciones de presión y temperatura, volúmenes iguales de gases tienen igual nº de moléculas.

Las moléculas son, pues, las partículas más pequeñas e independientes que pueden existir en estado libre de los gases. Cuando éstos reaccionan, se rompen las moléculas en sus átomos combinándose con los de otro elemento. Esto permite explicar que se obtengan volúmenes distintos de los que entraban en reacción.

7.- CONCEPTOS ELEMENTALES (II)

- **Masa atómica:** La masa atómica de un elemento es un número que indica cómo se relaciona la masa de un átomo de ese elemento con la masa patrón de un átomo de referencia. La unidad de masa atómica (u.m.a.) se define exactamente como la doceava parte de la masa del átomo carbono doce (^{12}C). Su tamaño, extremadamente pequeño, es cómodo para la descripción del peso de los átomos.
- **Masa molecular:** Es la masa de una molécula. Se calcula sumando las masas de los átomos que componen la molécula.
- **Atomo-gramo:** Hoy llamado mol de átomos de un elemento es la cantidad de gramos de ese elemento, numéricamente igual a su masa atómica.
- **Molécula-gramo:** Hoy llamado mol de moléculas de un compuesto es la cantidad de gramos de ese compuesto, numéricamente igual a su masa molecular
- **Número de Avogadro:** Representa la cantidad de unidades que hay en un mol de sustancia, es decir:

1 mol de átomos son $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos

1 mol de moléculas son $6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas

- **Mol:** Un mol son $6,023 \cdot 10^{23}$ unidades químicas fundamentales. En cualquier situación, el mol representa siempre este nº fijo, al igual que una docena siempre es doce.

8.- FÓRMULAS EMPÍRICAS Y FÓRMULAS MOLECULARES

Al igual que los elementos se representan por símbolos, las moléculas de los compuestos se representan por fórmulas químicas.

La fórmula química consiste en escribir los símbolos de los elementos que constituyen un compuesto, poniendo a cada uno un subíndice que indica el número de átomos de ese elemento que forman parte de una molécula de dicho compuesto.

Hay tres tipos de fórmulas químicas:

- **Fórmula empírica:** Es la representación más sencilla de un compuesto cuya fórmula verdadera o molecular es múltiplo de ella

Fórmula empírica del benceno: C H

- **Fórmula molecular:** Expresa el nº real de cada elemento en la molécula y corresponde a la representación de la masa molecular

Fórmula molecular del benceno: C6 H6

- **Fórmula estructural o desarrollada:** En ella se muestra la disposición espacial de los átomos en la molécula

CH

Fórmula estructural del benceno: HC CH

HC CH

CH

9.- DISOLUCIONES

9.1.- Concepto de disolución

Una disolución es una mezcla homogénea de composición variable. Toda disolución consta de 2 componentes: *soluto* y *disolvente*.

9.2.- Clasificación de las disoluciones según su concentración

Llamamos concentración de una disolución a la cantidad de soluto que hay en una cantidad dada de disolvente.

Según la concentración, las disoluciones pueden ser:

- **Diluidas:** Cuando la cantidad de soluto es pequeña.
- **Concentradas:** Cuando la cantidad de soluto es grande.

Estas expresiones son imprecisas ya que no nos informan de la cantidad exacta de soluto.

Las concentraciones relativas de las disoluciones se expresan frecuentemente con los términos de:

- **Saturada:** Cuando la disolución alcanza un punto en el que ya no es posible disolver más soluto.
- **No saturada o insaturada:** Cuando contiene menos concentración de soluto que la disolución saturada.
- **Sobresaturada:** Cuando la cantidad de soluto es superior a la que corresponde a la concentración de saturación.

La imprecisión de estos términos queda resuelta expresando la concentración de la disolución de las siguientes formas:

9.3.- Formas de expresar las concentraciones de las disoluciones

- **Tanto por ciento:** Nos indica la cantidad de gramos de cada componente que hay en 100 gramos de disolución. No tiene unidades, sale como resultado un número.

- **Densidad:** Es el cociente entre la masa de la disolución (medida en g o kg.) y el volumen de esta (medido en m^3 , l o cm^3). Se puede medir, pues, en Kg/m^3 , g/l, g/cm^3 o en Kg/l.
- **Molaridad:** Es el cociente entre los moles de soluto y el volumen de disolución medido en litros. Se mide en moles / l ó M (molar)
- **Normalidad:** Es el cociente entre el n° de equivalentes y el volumen de disolución medido en litros. Se mide en eq-gr / l ó N (normal)
- *De un ácido:* corresponde con el n° de hidrógenos que tiene (H).
- *De una base:* corresponde con el n° de grupos hidróxido que tiene la base (OH).
- *De una sal:* es el producto de la valencia del metal por el subíndice del metal

Existe una fórmula que nos relaciona la Molaridad con la Normalidad, y que es de gran utilidad en la resolución de diversos problemas de disoluciones:

- **Molalidad:** Es el cociente entre el n° de moles de soluto y la masa de disolvente medida en Kg. Se mide en moles / Kg ó m (molal).
- **Fracción molar:** Puede ser del soluto o del disolvente. La fracción molar del soluto es el cociente entre el n° de moles de soluto y el n° total de moles y la fracción molar del disolvente sería el cociente entre el n° de moles de disolvente y el n° total de moles (moles de soluto + moles de disolvente. No tiene unidades.

10.- LEYES QUE RIGEN EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES

Un gas se encuentra en condiciones normales (c.n.) si se encuentra a una temperatura de $0^\circ C = 273 K$ y a una presión de $760 \text{ mmHg.} = 1 \text{ atm.}$

La temperatura se suele expresar en K y la presión en atmósferas

El volumen de un gas coincide con el volumen del recipiente que lo contiene, ya que lo llena completamente.

Las leyes mas relevantes que rigen el comportamiento de los gases son las siguientes:

10.1.- Ley de Boyle

El volumen que ocupa un gas ideal cuando la T^a y el n° de moles se mantienen constantes, es inversamente proporcional a la presión que se ejerce sobre ese gas

Donde V_i y P_i son las condiciones iniciales y P_f y V_f las condiciones finales.

10.2.- Ley de Charles

A presión cte., el volumen de una cantidad determinada de gas es directamente proporcional a la T^a absoluta.

10.3.- Ley de Gay-Lussac

A volumen cte., la presión de un gas es directamente proporcional a la T^a absoluta

10.4.- Ecuación de estado de los gases ideales

Se obtiene a partir de la combinación de las de Charles y Boyle:

En c.n. ($P = 1 \text{ atm}$. $T = 273 \text{ K}$) y para 1 mol de gas, la cte. vale $0,082 \text{ atm.l} / \text{K.mol}$ y se representa por R.

$P \cdot V = 1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ litros}$

$R = = = 0,0821 \text{ atm} / \text{mol K}$

$N \cdot T = 1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}$

Para n moles de gas tendremos:

Donde: $P = \text{presión}$ (medida en atm)

$V = \text{volumen}$ (medido en litros)

$n = \text{n}^\circ \text{ de moles}$

$T = \text{temperatura}$ (medida en K)

10.5.– Mezcla de gases. Presiones parciales: Ley de Dalton

La presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales que cada uno de los gases ejercería si los otros no estuvieran presentes

La presión parcial de cualquier componente en una mezcla se halla multiplicando la presión total por la fracción molar de ese componente:

Donde X_A es la fracción molar del componente A, y que, como ya hemos visto, se calcularía dividiendo el n° de moles del componente A entre el n° total de moles.

10.6.– Volumen molar

En condiciones normales (273 K y 1 atm de presión), 1 mol de cualquier gas ocupa aproximadamente $22,4$ litros.

Este valor, $22,4$ litros por mol, se denomina volumen molar de un gas ideal en c.n.

$1 \text{ mol de O}_2 = 32 \text{ g de O}_2 = 22,4 \text{ l de O}_2 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de O}_2$

11.– CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

La estequiometría es la parte de la química que se ocupa de las relaciones cuantitativas entre las sustancias que intervienen en las reacciones químicas.

Una vez establecida la ecuación química de un proceso, se puede seguir un modelo simple para la solución de todos los problemas estequiométricos, que consisten en 3 pasos:

Convertir la cantidad de sustancias dadas a moles

Convertir los moles de las sustancias dadas a moles de las sustancias que se desean.

Convertir los moles de las sustancias deseadas a las unidades de cantidad requeridas.

Por ejemplo:

En la reacción: $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$

1 mol 3 moles 2 moles

28 g 6 g 34 g

1 litro 3 litros 2 litros

EJERCICIOS DE FORMULACIÓN

Formula:

Oxido ferroso Dióxido de manganeso

Pentaóxido de divanadio Oxido de plomo (IV)

Oxido de dipotasio Oxido de calcio

Oxido de estaño (II) Oxido de cadmio

Monóxido de manganeso Anhídrido crómico

Dióxido de cloro Oxido de bismuto (V)

Anhídrido perclórico Trióxido de dicromo

Peróxido de magnesio Peróxido de mercurio (II)

Oxido de azufre (VI) Anhídrido perclorico

Hidruro de cesio Hidruro de cinc

Hidruro de magnesio Hidruro de titanio (IV)

Hidruro de cobalto (II) Hidruro de cromo (III)

Acido fluorhídrico Acido yodhídrico

Agua Acido sulfhídrico

Borano Fosfina

Amoniaco Estibina

Trihidruro de fósforo Trihidruro de arsénico

Ion cloruro Ion níquel (III)

Ion sulfuro Ion amonio
Ion yoduro Ion cadmio
Ion seleniuro Ion aluminio
Fosfuro de cinc Carburo férrico
Arseniuro de cobre (II) Nitruro de cinc
Seleniuro de bario Telururo de cadmio
Sulfuro de níquel (II) Sulfuro de sodio
Fosfuro de aluminio Nitruro de plata
Arseniuro de manganeso (II) Cloruro de cobre (I)
Yoduro de bario Fluoruro de plata
Cloruro de cobalto (III) Bromuro de platino (IV)
Yoduro férrico Bromuro de berilio
Cloruro sódico Fluoruro cálcico
Sulfuro de nitrógeno (III) Nitruro de fósforo (III)
Fosfuro de boro Seleniuro de arsénico (III)
Hidróxido de estroncio Hidróxido de cesio
Hidróxido de níquel (II) Hidróxido cobáltico
Hidróxido de aluminio Hidróxido ferroso
Hidróxido estannoso Hidróxido de bario
Hidróxido de platino (IV) Dihidróxido de vanadio
Acido hipocloroso Acido cloroso
Oxoclorato (I) de hidrógeno Acido ortofosforoso
Acido brómico Acido trioxosulfúrico (IV)
Acido peryódico Acido sulfuroso
Acido tiosulfúrico Acido sulfúrico
Acido nítrico Acido hipofosforoso

Acido metafosforoso Acido ortoarsénico
Acido carbónico Acido nitroso
Acido permangánico Acido mangánico
Acido crómico Acido dicrómico
Ion hipoclorito Ion yodito
Ion bromato Ion carbonato
Ion sulfito Ion sulfato
Ion nitrito Ion nitrato
Ion manganato Ion permanganato
Ion cromato Ion dicromato
Ion fosfato Ion perclorato
Ion bisulfuro Ion bisulfito
Ion sulfato Ion metafosfato
Hipoclorito de potasio Nitrato de cobalto (II)
Nitrato crómico Nitrito de plomo (IV)
Fosfato níqueloso Carbonato de platino (IV)
Cromato bórico Dicromato potásico
Permanganato potásico Clorito de plata
Bromato áurico Peryodato de aluminio
Sulfato férrico Pirofosfato cúprico
Metaarseniato mercurioso Sulfito de cinc
Carbonato de cesio Tiosulfato de berilio
Nitrato de plata Pirofosfito de litio
Bromito de magnesio Manganato de rubidio
Bisulfato plumboso Bicarbonato de sodio
Dihidrógenofosfato de calcio Hidrógenofosfato de aluminio

Dicromato sódico Bisulfuro cálcico.

Óxido ferroso férrico Sulfato aluminico potásico

Nombra:

Hg₂O PbO

MgO PbO₂

Cr₂O₃ Hg₂O

Ni₂O₃ MnO₂

K₂O₂ CaO₂

Cl₂O₅ CO₂

N₂O N₂O₅

I₂O₅ Br₂O

CrO₃ Mn₂O₇

B₂O₃ Sb₂O₅

SO₂ SiO₂

NaH CaH₂ SnH₄

CuH₂ AlH₃

HF BH₃

HCl CH₄

HBr SiH₄

HI NH₃

H₂O PH₃

H₂S AsH₃

H₂Se SbH₃

H₂Te BiH₃

Cl⁻ F⁻

Br⁻ I⁻

S²⁻ Se²⁻
Te²⁻ N³⁻
As³⁻ P³⁻
B³⁻ C⁴⁻
CoI₃ PbBr₂
CuBr AgI
Al₂Se₃ NiS
MnS MnS₂
PbSe Cu₂Te
AlN Mg₃P₂
Ca₃As₂ Na₂S
BrCl ICl
IBr₃ PCl₅
NCl₃ PBr₃
Si₃N₄ SiC
Au₂S₃ BP
NaOH Pb(OH)₄
Cr(OH)₃ Mg(OH)₂
LiOH Mn(OH)₂
HgOH Sn(OH)₂
Pt(OH)₄ Cd(OH)₂
HClO HBrO₂
HIO₃ HClO₄
H₂SO₃ H₂S₂O₃
CO₃²⁻ PO₄³⁻
SO₃²⁻ SO₄²⁻

NO₂– NO₃–

MnO₄– MnO₄^{2–}

CrO₄^{2–} Cr₂O₇^{2–}

OH– PO₃–

As₂O₅ – H –

H⁺ Ag⁺

Cu⁺ Cu²⁺

NH₄⁺ H₃O⁺

KClO Co(NO₃)₂

Cr(NO₃)₃ Pb(NO₂)₄

Ni₃(PO₄)₂ Pt(CO₃)₂

CaCO₃ BaCrO₄

K₂Cr₂O₇ KMnO₄

AgClO Au(IO₃)₃

Al(BrO₃)₃ Sn(MnO₄)₄

Fe₂(SO₄)₃ Cu₂P₂O₇

CuPO₃ ZnSO₃

K₂S₂O₃ Pb₃(AsO₄)₄

NaHCO₃ Ca(HSO₄)₂

KH₂PO₄ Ca(HS)₂

Fe(HSO₃)₃ Al₂(HPO₄)₃

Formula:

2,2–dimetilhexano dietilcetona

2,2,3,3–tetrametilpentano 1,4–heptadien–3–ona

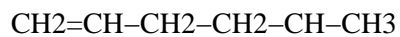
4–etil–3,3–dimetildecano 3,5–dihidroxi–2–pentanona

6–metil–3–propil–1,3,5–heptatrieno ácido metanóico(fórmico)

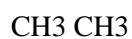
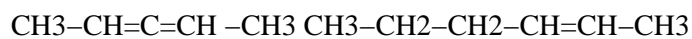
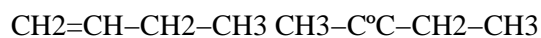
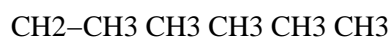
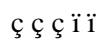
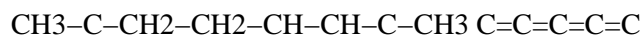
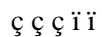
2,3-dimetil-1,3-butadieno ácido etanoico(acético)
2-hexeno ácido 2-butenoico
4-etil-6-metil-2-hepteno ácido etanoico
1,3,5-hexatrieno ácido 2-metil-3-pentenoico
3-hepten-1,6-diino acetato de sodio
propino metanoato de plata
3-penten-1-ino etanoato de etilo
3-metil-4-propil-1,5-heptadieno propanoato de metilo
1-metil-ciclobuteno 3-butenoato de etilo
ciclohexeno ácido 2-hidroxiopropanoico
2-metil-1,3-ciclopentadieno metilamina
propano trimetilamina
ciclohexano etilpropilamina
1,3,5-ciclooctatrieno 2-amino-3-metil-pentano
1-etil-2-metilbenceno 2-aminoetanol
p-dipropilbenceno acetamida
metilbenceno(tolueno) propanamida
m-dietilbenceno etanodiamida
o-dimetilbenceno 3-pentenamida
cloroetano ácido cianhídrico
2,3-dibromobutano etanonitrilo
2-cloropropano cianuro de butilo
etano 3-pentennitrilo
4-yodo-1-penteno 2-metilpropanonitrilo
triclorometano(cloroformo) metanonitrilo
m-diclorobenceno propanonitrilo

1,2,4-triclorobenceno cianuro de etilo
 ácido 2-hidroxi-propanoico 3-etil-1,2-bencenodiol
 1,2-butanodiol ácido3-metil-2-propil-4-hidroxi-butanoico
 3-buten-1-ol 3,5-hexadien-1-ol
 propanotriol(glicerina) 2-metil-2,3-hexanodiol
 4-hexen-1-in-3-ol fenol
 p-difenol metanol
 etanol dimetileter
 metoxietano etoxipropano
 etilpropileter etanal
 propanal 2,3-dihidroxiopropanal
 2-pentanona 4-penten-2-ona
 metilpropilcetona

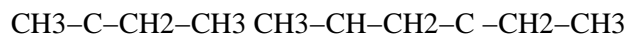
Nombra:



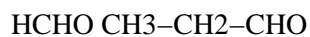
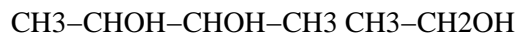
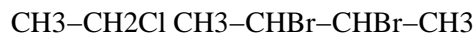
÷



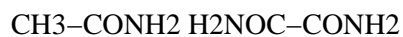
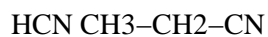
ii



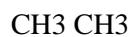
iii



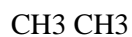
i

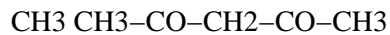


ii



ii





PROBLEMAS TEMA 1

1.– Se hacen reaccionar 8 gr de carbono y 10 gr de oxígeno para formar dióxido de carbono. ¿Qué cantidad de dióxido de carbono se obtendrá? ¿Habrá exceso de algún reactivo? Si es así decir cual y en qué cantidad.

2.–¿Cuántos gramos de cada uno de los elementos constitutivos se contienen en 1 mol de los siguientes compuestos? ¿Cuántos átomos de cada elemento hay en la misma cantidad de compuesto?



Masas atómicas: C = 12 ; Fe = 55´8 ; Ca = 40 ; P = 30´9 ; O =16

3.–¿Cuántos moles de átomos de oxígeno hay en cada una de las siguientes sustancias?

11´5 gr de O₂

4´62 10²⁴ átomos de O₂

9´2 10²² moléculas de SO₃

4´2 10⁻² moles de peso molecular de Na₂O

3´93 10⁻³ moles de moléculas de P₄O₁₀

4.– ¿Cuánto pesa 1 átomo de hidrógeno? ¿Y 1 átomo de Osmio? ¿Y 1 átomo de plomo? *Pesos atómicos:* H =1; Os = 190´2 ; Pb = 207´2

5.– ¿Cuántos átomo–gramo o moles de átomos de elemento contienen...?

32´7 gr de Zn

7´09 gr de Cl

95´4 gr de Cu

4´31 gr de Fe

0´378 gr de S

Masas atómicas: Zn=65´3 ; Cl=35´4 ; Cu=63´5 ; Fe=55´8 ; S=32

6.– Suponga que 0´26 moles de átomos de hierro reaccionan con 0´40 moles de átomos de oxígeno para

formar el producto Fe_2O_3 . ¿Qué elemento queda en exceso y en qué cantidad?

7.- ¿Cuántos moles están contenidos en 31'43 gr de Al_2O_3 ?

¿Cuántos átomo-gramo o moles de átomo están contenidos en 15'25 gr de Fe?

¿Cuántas moléculas están contenidas en 31'43 gr de Al_2O_3 ?

Pesos atómicos: Al = 27 ; O = 16 ; Fe = 55'8

8.- La progesterona es un componente común de la píldora anticonceptiva. Si su fórmula es $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, ¿cuál es su composición porcentual?

9.- Halle la fórmula de un compuesto cuya composición centesimal es:

N 10'7% ; O 36'8% y Ba 52'5%.

Pesos atómicos: N = 14'0 ; O = 16 ; Ba = 137

10.- Un compuesto contiene 74'87% de carbono y 25'13% de hidrógeno. La sustancia es un compuesto gaseoso cuyo peso molecular es aproximadamente 16. Halle la fórmula del compuesto.

11.- 1'5 gr de una muestra de un compuesto que contiene solo C, H y O se quemó completamente. Los únicos productos de la combustión fueron 1'738 gr de CO_2 y 0'711 gr de H_2O . ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

12.- El análisis elemental del ácido acetilsalicílico, aspirina, es 60% de C, 4'48% de H y 35'5% de O. Si su peso molecular es 180'2, ¿cuál es su fórmula molecular?

13.- Calcule la molaridad de una disolución que contenga:

0'65 moles de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en 250 gr de agua

45 gr de glucosa en 1000 gr de agua

18 gr de glucosa en 200 gr de agua

14.- Una solución 6N de H_3PO_4 , ¿qué molaridad tendrá?

15.- Una disolución acuosa marcada con el 35% de HClO_4 tiene una densidad de 1'251 gr/cm³. ¿Cuáles son la molaridad y la molalidad de dicha disolución? *Pesos atómicos:* H = 1 ; Cl = 35'4 ; O = 16

16.- ¿Cuál será la normalidad de una disolución de ácido clorhídrico al 37'23% cuya densidad es 1'19 gr/cm³

17.- Calcule el volumen aproximado de agua que debe añadirse a 250 ml de una disolución 1'25N para hacerla 0'5N. (*Despréciense los cambios de volumen*)

18.- Calcule el peso molecular del óxido de nitrógeno (I) sabiendo que a 80°C y una presión de 1000 mmHg la densidad es 2 gr/l.

Pesos atómicos: N = 14

19.– Una masa de gas a 50°C y 785 mmHg de presión ocupa 350 ml. ¿Qué volumen ocupará el gas en condiciones normales?

20.– A T^a cte, 640 gr de SO₂ ocupan un volumen de 90 litros, bajo una presión de 3 atm. ¿Cuánto vale la T^a?
Masas atómicas: S = 32

21.– Se recogen sobre agua exactamente 500 ml de nitrógeno a 25°C y 755 mmHg de presión. El gas está saturado con vapor de agua. Calcule el volumen de N₂ seco en condiciones normales.

Presión de vapor del agua a 25°C = 23´8 mmHg

22.– ¿Cuál es el volumen molar del N₂ (gas) a 255°C y 1 atm de presión?

23.– ¿Cuántos gramos de Zn se necesitarán disolver en ácido sulfúrico para obtener 2 litros de hidrógeno medidos a 700 mmHg y 27°C? Zn = 65´3

24.– Calcule la cantidad necesaria de agua para obtener por electrólisis 10 litros de oxígeno y 20 litros de hidrógeno.

Masas atómicas: H=1;O= 16

25.– Se tiene un volumen de hidrógeno de 50 litros medidos a 27°C y 700 mmHg. Encuentre el n° de moléculas presentes en dicho volumen.

26.– El vapor de agua oxida el hierro formando Fe₃O₄ e hidrógeno. Calcule la cantidad necesaria de hierro para obtener 100 litros de hidrógeno medidos en c.n. *Masas atómicas: Fe = 55´8*

27.– La acción del ácido sulfúrico sobre el peróxido de bario, produce peróxido de hidrógeno. Calcule la cantidad de este producto que se obtendrá a partir de 250 gr de peróxido de bario y de ácido en exceso.

Masas atómicas: Ba = 137´3 ; O = 16

28.– Calcule la cantidad de hidrógeno que precisará para obtener 2000 litros de amoníaco medidos a 750 mmHg y 25°C.

29.– El amoníaco puede reaccionar con el oxígeno para dar nitrógeno y agua (*ambos en estado gaseoso*). Se tiene inicialmente una mezcla gaseosa compuesta por 2 litros de amoníaco y 5 litros de oxígeno.

Escriba y ajuste la reacción

Calcule la composición del gas después de la reacción.

30.– ¿Qué volumen de oxígeno, en c.n., se necesita para quemar completamente 400 gr de azufre? *Masas atómicas: S = 32 ; O = 16*

31.– Calcule la cantidad de caliza del 87% de pureza en carbonato cálcico para que al calentarla produzca 2m³ de dióxido de carbono.

Masas atómicas: Ca = 40 ; C = 12 ; O = 16

32.– ¿Qué volumen de oxígeno medido en c.n. podrá obtenerse calentando 100 gr de clorato de potasio del 70% de pureza?

Masas atómicas: K = 39,1 ; Cl = 35,4 ; O = 16

AUTOEVALUACIÓN TEMA 1

1.– Formule o nombre los siguientes compuestos:

Hipoclorito de sodio,

Hidróxido de bario

Metanoato de etilo

H₂S

Cl₂O₅

(CH₃-CH₂)₃N

2.– En 200 gr de dicromato potásico...

¿Cuántos moles de dicromato de potasio hay?

¿Cuántos moles de átomos hay de cada elemento?

¿Cuántos átomos de oxígeno hay?

Masas atómicas: K = 39,1 ; Cr = 51,9 ; O = 16

3.– Se tienen 3 recipientes que contienen 3,01 10²³ moléculas de C₄H₁₀ el primero, 6,02 10²³ moléculas de CO el segundo y 1 mol de N₂ el tercero. Ordénelos en orden creciente de su masa.

Masas atómicas: H = 1 ; C = 12 ; N = 14 ; O = 16

4.– Se dispone de una disolución acuosa de H₂SO₄ del 98% de riqueza en peso y densidad 1,84 gr/ml.

¿Qué volumen de esta disolución se necesita para preparar 0,5 litros de otra disolución de H₂SO₄ 0,3 M?

Describa el procedimiento a seguir y el material de laboratorio a utilizar para preparar la disolución.

Masas atómicas: H = 1 ; S = 32 ; O = 16

5.– Cuando 10 gr de un CaCO₃ impuro se calienta a 900°C se descompone en dióxido de carbono gaseoso y óxido de calcio sólido. El CO₂ desprendido ocupa a la T^a de 27°C y a la presión de 740 mmHg un volumen de 2,02 litros. Calcule la pureza del carbonato cálcico.

Masas atómicas: C = 12 ; O = 16 ; Ca = 40

6.– Un compuesto está formado por carbono, hidrógeno y oxígeno. Por combustión completa de 3,900 gr del mismo se produce 3,798 litros de CO₂ medidos en c.n. y 4,578 gr de agua. 3 litros de gas del compuesto en c.n. pesan 6,161 gr.

Establezca la fórmula molecular del compuesto

Escriba todas las fórmulas estructurales correspondientes a la fórmula anterior.

Masas atómicas: C = 12 ; O = 16 ; H = 1

TEMA 2: ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO. EVOLUCIÓN HISTÓRICA

1.- PARTÍCULAS FUNDAMENTALES

- **ELECTRÓN:** Es la 1ª partícula que se descubrió. Fue descubierto por Thompson. Se representa mediante el símbolo **e⁻**. Tiene carga negativa, cuyo valor numérico es de $1,602 \cdot 10^{-19}$ Culombios. Su masa es de $0,00055$ u.m.a o de $9,1090 \cdot 10^{-28}$ g, siendo ésta en reposo.
- **PROTÓN:** Es una partícula constitutiva del núcleo atómico, cuya carga es igual a la del electrón pero de signo positivo. Su masa es bastante superior, cercana a la u.m.a ($1,00728$ u.m.a) o $1,6724 \cdot 10^{-24}$ g. Se representa mediante el símbolo **p** ó **H⁺**. El nº total de protones que hay en el núcleo se llama **nº atómico**, y se representa por letra **Z**. En el átomo eléctricamente neutro, el nº de protones del núcleo es igual al nº de electrones de la corteza.
- **NEUTRÓN:** Fue descubierto en 1932 por Chadwick. Fue difícil encontrarlo ya que no tiene carga eléctrica. Se representa con el símbolo **n**. Su masa es ligeramente superior a la del protón: $1,00866$ u.m.a. o $1,675 \cdot 10^{-24}$ g.

2.- MODELOS ATÓMICOS

2.1.- Modelo atómico de THOMPSON

J.J.Thompson descubrió el electrón. Llegó a esta conclusión utilizando un tubo de rayos catódicos y aplicando una diferencia de potencial a los electrodos de éste. Si el tubo tenía una presión baja se producían una serie de descargas de distintas coloraciones, según fuera el gas que había en su interior. Al ir disminuyendo la presión del gas se producía una fluorescencia en la parte opuesta al cátodo. Si además se colocaba un obstáculo, se originaba una sombra dentro de la fluorescencia, que indicaba la presencia de unos rayos (rayos catódicos) que partían del cátodo hacia el ánodo. Estos rayos estaban cargados negativamente.

Con estos datos, Thompson llegó a la conclusión de que esos rayos debían estar constituidos por algo universal: el electrón, y elaboró un nuevo modelo atómico, el cual decía que era una esfera maciza, positiva y con electrones en su interior, lo que hacía que el conjunto tuviera carga neutra.

2.2.- Modelo atómico de RUTHERFORD

Rutherford hizo un experimento que consistió en bombardear con partículas a una lámina metálica muy delgada.

Dispuso una pantalla fluorescente para poder observar los impactos de las partículas cuando salían de la lámina metálica. El resultado fue que una gran parte de las partículas atravesaban la lámina sin prácticamente ninguna desviación, otras se desviaban ángulos no demasiado grandes, mientras que había algunas que rebotaban hacia atrás.

Estos resultados eran inexplicables según el modelo de Thompson, porque si el átomo era macizo, cuando una partícula a con una masa y velocidad importantes chocara con él, se desplazaría y saldría desviada. Pero, ¿cómo se podría explicar que la mayoría pasara sin ninguna desviación y algunas rebotaran hacia atrás?

La respuesta a dicha pregunta hizo que Rutherford elaborase un nuevo modelo, en el que prácticamente toda la masa estaba concentrada en un núcleo y los electrones giraban a su alrededor como en un sistema planetario (por tanto con grandes espacios vacíos). Esto permitía explicar el comportamiento de las partículas a, ya que

las que no se desviaban era porque pasaban alejadas del núcleo a través de los espacios vacíos, las que sufrían una pequeña desviación era porque pasaban cerca de algún núcleo y, al estar cargados ambos positivamente, se repelían, mientras que las que rebotaban era debido a que chocaban con núcleos.

En este modelo atómico planetario la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones debía seguir la ley de Coulomb

Los electrones se encuentran girando en órbitas concéntricas y fijas y para que no caigan sobre el núcleo como resultado de la atracción electrostática, se supuso que debían girar con un movimiento rápido.

2.3.– Conceptos elementales

- **Número atómico:** Es el nº de protones que hay en un átomo. Se representa con la letra Z.
- **Número másico:** Es la suma del nº de protones y neutrones (nucleones) de un átomo. Se representa con la letra A.
- **Isótopos:** Son átomos de un mismo elemento que tienen igual nº atómico pero diferente nº másico, es decir, los isótopos se diferencian entre sí en el nº de neutrones. Así, por ejemplo:

10 11

Isótopos del Boro: 5B 5 B

3.. ESPECTROS ATÓMICOS

Un espectro atómico es el conjunto de radiaciones que emiten los cuerpos. Pueden ser:

- **De emisión:** Se obtienen al pasar la luz de cualquier cuerpo sólido incandescente a través de un prisma óptico.
- **De absorción:** Se forman cuando una radiación luminosa compuesta pasa a través de una sustancia y ésta lo absorbe total o parcialmente. Pueden ser *continuos* o *discontinuos*.

3.1.– Teoría de los cuantos de Planck

La energía emitida en forma de radiación electromagnética, se hace en forma de cuantos de energía, los cuales no pueden tomar todos los valores imaginarios, sino que es siempre múltiplo entero del producto de una constante por la frecuencia de la radiación

Donde: E = energía

$h = \text{cte. de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

f = frecuencia de la radiación

l = longitud de onda

c = velocidad de la luz = $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

4.– MODELO ATÓMICO DE BOHR

A pesar de que el modelo atómico de Rutherford había supuesto un gran avance en el estudio del átomo, éste modelo tenía importantes fallos.

Uno de ellos es que según las leyes electromagnéticas clásicas, el electrón al girar alrededor del núcleo debía emitir energía, con lo cual, al ir perdiendo energía, al final caería sobre el núcleo. Además, este modelo no explicaba los espectros de los átomos que son discontinuos.

Bohr era discípulo de Rutherford y propone un modelo atómico que soluciona los fallos de la teoría de su maestro.

El modelo atómico de Bohr se basa en el conocimiento de los espectros atómicos y en la teoría de los cuantos de Planck. Este modelo propone unos postulados que no se pueden demostrar pero que cumplen las condiciones impuestas:

- 1º POSTULADO: Dentro del átomo se puede admitir que un electrón gira alrededor del núcleo en una órbita circular sin emitir energía, por tanto tiene que cumplirse que la fuerza atractiva electrón-núcleo sea compensada con otra fuerza. Esa otra fuerza es la fuerza centrífuga del electrón. La notación matemática de este 1º postulado sería la siguiente:

$$F_a = F_c$$

$$K \frac{q_1 q_2}{r^2} = Z e^2 / r^2$$

$$F_a = = =$$

$$d^2 r^2 / dt^2$$

$$m v^2$$

$$F_c =$$

$$r$$

- 2º POSTULADO: El 2º postulado limita el nº de órbitas. Solo son posibles para el electrón aquellas órbitas en las cuales se cumpla que el producto de la cantidad de movimiento del electrón por la longitud de la órbita sea igual a un nº entero de veces la cte. de Planck:
- 3º POSTULADO: Como solo son posibles un nº determinado de órbitas, cuando un electrón salta desde una órbita mas externa de mayor energía a otra órbita mas interna de menor energía emite la diferencia de energía en forma de radiación electromagnética constituyendo una raya del espectro.

Según Bohr los espectros son radiaciones de energía electromagnética correspondientes a los saltos de electrones desde las órbitas más externas de mayor energía a órbitas más internas de menor energía.

5.- SERIES ESPECTRALES

- **Lyman:** Se produce cuando los electrones caen directamente sobre la 1ª órbita desde la órbita en la que se encuentren. Solo se puede ver con la frecuencia de la luz ultravioleta.
- **Balmer:** Los electrones caen desde las órbitas en la que se encuentran a la 2ª órbita. Se ve a simple vista.
- **Paschen:** Los electrones caen desde sus órbita a la 3ª. Las rayas del espectro están en la zona del infrarrojo, cerca de la luz visible.
- **Brackett:** Los electrones caen a la 4ª órbita.
- **Pfun:** Los electrones caen a la 5ª órbita.

6.- PRIMERA CORRECCIÓN AL ÁTOMO DE BOHR. CORRECCIÓN DE SOMMERFELD

A pesar de los resultados sorprendentes de la teoría de Bohr, al aplicarla al hidrógeno, dicha teoría era incompleta ya que cuando un cuerpo gira alrededor de otro por el que tiene fuerzas atractivas inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia que los separa, la trayectoria es una elipse:

Sommerfeld amplía la teoría de Bohr para hacerla extensible a órbitas elípticas.

Para una circunferencia se precisa solo 1 variable, que es el radio. Para una elipse se necesitan 2 variables: semieje mayor y semieje menor.

Por tanto, para el radio de Bohr solo existía una variable **n**. Ahora existen 2 variables: **n** y **l**. La variable **n** pasa a ser el nº cuántico principal que indica el nivel en el que se encuentra el electrón.

Y **l** pasa a ser el nº cuántico *secundario o azimutal*, que nos indica la forma de la elipse.

Toma los siguientes valores:

7.- SEGUNDA CORRECCIÓN AL ÁTOMO DE BOHR. EFECTO ZEEMAN

A medida que fue mejorando la calidad técnica y óptica de los espectroscopios se encontró que cada raya del espectro atómico eran en realidad varias rayas muy juntas. Este fenómeno constituyó el efecto Zeeman.

Este desdoblamiento de las rayas del espectro se explicó teniendo en cuenta que al ser las órbitas elípticas, éstas podían tener distinta orientación espacial.

Fue necesario, pues, un tercer nº cuántico que indicara la orientación de la órbita en el espacio. Este 3º nº cuántico se denominó *magnético*, se le representó con la letra **m** y se le dieron los siguientes valores

8.- TERCERA CORRECCIÓN AL ÁTOMO DE BOHR. EFECTO ZEEMAN ANÓMALO

Posteriormente al volver a mejorar los espectroscopios se encontraron que cada raya de Zeeman eran en realidad 2 juntas. A este efecto se le denominó **efecto Zeeman anómalo**, y se consideró que se debía al sentido de giro del electrón dentro de la órbita.

Aparece, pues, un 4º nº cuántico, llamado **spin**, que significa giro en inglés, y que indica el sentido de giro del electrón y que para cada valor de **m** toma los valores:

9.- IDEAS MODERNAS SOBRE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Toda la teoría de Bohr y las modificaciones posteriores se basan en que un momento determinado se puede localizar con exactitud y precisión a un electrón dentro de un átomo. Sin embargo, esto no es posible.

Heisenberg formula el principio de incertidumbre en el que indica que es posible conocer simultáneamente y con exactitud la posición y la cantidad de movimiento de una partícula.

Por tanto, solo podemos hablar de la probabilidad de que en un instante determinado un electrón se encuentre en una zona determinada del átomo.

Esto nos lleva a un modelo de estructura atómica llamado modelo de nube de carga.

Este modelo representa a los electrones en forma de una nube cargada negativamente siendo el nº de cargas

negativas de esta nube igual al nº de electrones del átomo. La densidad de esta nube es mayor en aquellas zonas en donde hay una alta probabilidad de encontrar al electrón.

Mientras que en la teoría de Bohr se hablaba de órbitas, en esta teoría se habla de orbitales. El término orbital se emplea para describir aquellas zonas dentro del átomo donde hay una alta probabilidad de encontrar al electrón.

Estos orbitales se definen mediante los 3 primeros números cuánticos:

- **n** representa el volumen del orbital
- **l** representa la forma del orbital:

Si $l = 0$ el orbital es de tipo **s** y su forma es circular:

Si $l = 1$ el orbital es de tipo **p** y su forma es:

P_y P_x

Si $l = 2$ el orbital es de tipo **d**

Si $l = 3$ el orbital es de tipo **f**

- **m** indica la posición del orbital en el espacio
- Para localizar al electrón dentro del átomo es necesario, además de estos 3 nº cuánticos, el 4º nº cuántico, el nº cuántico de **spin s**, que indica el giro del electrón

Al electrón dentro del átomo se le aplica el principio de dualidad onda–corpúsculo de Louis de Broglie, según el cual el electrón como corpúsculo lleva asociado en su movimiento una onda. La longitud de esa onda asociada se obtendrá de la siguiente forma:

- Si el electrón se comporta como una partícula, su energía viene dada por la siguiente ecuación:
- Si el electrón se comporta como una onda, su energía vendrá dada por esta otra ecuación:
- Si igualamos ambas ecuaciones:

c

$m c^2 = h f$; $m c^2 = h \nu$; despejando l

l

$h c h$

$l = =$

$m c^2 m c$

Esta será su longitud de onda si se mueve a la velocidad de la luz, pero si no se mueve a la velocidad de la luz, utilizaremos la misma fórmula solo que la c no la emplearemos. Lo que emplearemos será la v que es la velocidad que lleve.

10.- CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

Representar la configuración electrónica de un átomo consiste en distribuir sus electrones en niveles energéticos. Esta distribución se basa en los siguientes principios:

- **Principio de exclusión de Pauli:** Establece que en un mismo átomo no pueden existir 2 electrones con los 4 números cuánticos iguales.
- **Regla de Hund:** Siempre que sea posible, los electrones se colocarán en cada orbital con los spines desapareados.
- **Principio de Aufbau:** Los electrones entran siempre en los niveles mas bajos de energía.
- **Regla de Madelung:** Cuando 2 orbitales tienen el mismo valor para

$n + 1$, es mas estable el de menor nivel energético n .

Atendiendo a todos estos principios y reglas, podemos escribir las configuraciones electrónicas de los átomos constituyentes de cada uno de los elementos del S.P. El orden de llenado para todos los orbitales se describe en la siguiente tabla:

1s²

2s² 2p⁶

3s² 3p⁶ 3d¹⁰

4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴

5s² 5p⁶ 5d¹⁰ 5f¹⁴

6s² 6p⁶ 6d¹⁰

7s² 7p⁶

8s²

11.- SISTEMA PERIÓDICO

El sistema periódico actual está elaborado basándose en el orden creciente del n° atómico, del que dependen las propiedades periódicas de los elementos.

En la tabla periódica a las columnas se les denominan grupos o familias y a las filas periodos. Hay 18 grupos y 7 periodos

Los elementos del grupo 1 se denominan *metales alcalinos*, los del grupo 2 metales *alcalino-térreos*, los del grupo 13 *térreos*, los del grupo 14 *carbonoideos*, los del grupo 15 *nitrogenoideos*, los del grupo 16 *anfígenos* y los del grupo 17 *halógenos* (formadores de sales). Los elementos del grupo 18 son los llamados *gases nobles o inertes* ya que no reaccionan con ningún otro elemento debido a su gran estabilidad electrónica.

Los gases nobles tienen todos ellos, menos el Helio, una configuración electrónica del tipo $ns^2 np^6$, es decir, tienen completa la última capa electrónica, lo que los hace muy estables.

Los elementos de los grupos 1 y 2 se caracterizan por tener el último electrón en un orbital s.

Los elementos de los grupos 13, 14, 15, 16 y 17 tienen el último electrón en un orbital p.

Los elementos de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 se denominan elementos de transición. Todos ellos son metales. En cuanto a su configuración electrónica, son elementos que completan orbitales d.

Los lantánidos y actínidos se denominan elementos de transición interna y van llenando orbitales f.

A partir del n° atómico 92 (uranio) los elementos se obtienen únicamente en el laboratorio a través de reacciones nucleares, y todos ellos son radiactivos. Hoy día se conocen 115 elementos.

12.- PROPIEDADES PERIÓDICAS

Son aquellas propiedades que se repiten periódicamente.

12.1.- Volumen atómico

Es la relación entre el peso atómico de un elemento y su densidad. Por tanto, en realidad es el volumen que ocupan 6×10^{23} átomos del elemento.

Si quisiéramos conocer el volumen de un átomo, aplicaríamos la siguiente fórmula:

Dentro de cada grupo el volumen atómico aumenta de arriba abajo, y a lo largo de los periodos disminuye hacia el centro, para volver a aumentar luego paulatinamente hasta el final.

- +

+ +

Esto sucede debido a que a medida que avanzamos por el periodo va aumentando el n° de protones del núcleo y el de electrones de la corteza, pero estos electrones entran todos al mismo nivel con lo que el núcleo, que ha aumentado su carga, atrae con más fuerza a los electrones resultando una contracción del volumen; esto ocurre hasta la mitad del periodo, a partir de ahí el volumen aumenta debido a que cada vez hay más electrones en el mismo nivel por lo que hay una repulsión entre ellos que hace que el volumen aumente contrarrestando la contracción de volumen debida a la atracción del núcleo.

10.- Radio atómico

Se define como la mitad de la distancia que existe entre los núcleos de los átomos que están unidos por un enlace covalente puro.

A medida que bajamos por un grupo del S.P el radio atómico (R.A.) aumenta porque aumenta el n° de orbitales.

A lo largo de un periodo el radio atómico disminuye a medida que avanzamos por el periodo ya que va aumentando el n° de protones del núcleo y el de electrones de la corteza, pero los electrones están todos en el mismo nivel, con lo cual al ser la carga del núcleo mayor atrae a los electrones con más fuerza con lo que el radio disminuye.

-

+ +

12.3.– Radio iónico

Es el radio de un átomo que se ha convertido en un ion por pérdida o ganancia de electrones.

Por lo demás los radios iónicos varían a lo largo del S.P. igual que los radios atómicos.

12.4.– Potencial o energía de ionización

Es la energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental para arrancarle el electrón mas débil retenido.

A lo largo de un periodo del S.P. el potencial de ionización aumenta debido a que a medida que nos vamos acercando a la derecha del S.P. los elementos tienen tendencia a captar electrones y no a cederlos, por tanto la energía necesaria para arrancar un electrón será muy alta.

A lo largo de un grupo el potencial de ionización disminuye ya que el electrón al estar mas alejado del núcleo se encuentra menos atraído por este.

La E. de ionización se expresa en electrón-voltio, julios o kilojulios por mol. $1 \text{ ev} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Julios}$.

Esta es la energía de la primera ionización, el segundo potencial de ionización representa la cantidad de energía necesaria para sustraer al 2º electrón y siempre es mayor que la energía de la primera ionización.

+

–

12.5.– Afinidad electrónica

Es la energía que desprende un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental al captar un electrón, formándose un ion gaseoso con carga negativa.

La afinidad electrónica va disminuyendo de arriba a bajo a lo largo de un grupo. A lo largo de un periodo va aumentando de izquierda a derecha.

Esta propiedad es contraria a la energía de ionización y varía igual por idénticos motivos.

Los átomos de los elementos que tienen una energía de ionización baja tienden a ceder electrones, no a captarlos, por lo que presentan una afinidad electrónica baja

Los átomos de los elementos que tienen un potencial de ionización elevado tienden a captar electrones, no a cederlos, por lo que su afinidad electrónica es elevada.

Se mide en ev por átomo o en KJ por mol.

+

–

12.6.– Electronegatividad

Es la tendencia que tiene un átomo a atraer hacia sí el par de electrones compartidos en el enlace con otro

átomo, quedando cargado negativamente.

La Electronegatividad varía igual que la afinidad electrónica y por los mismos motivos.

- +

12.7.- Carácter metálico

Los metales son aquellos elementos capaces de formar iones positivos (cationes) por tanto el carácter metálico es lo contrario que la electronegatividad y varía al contrario.

A lo largo de un grupo aumenta de arriba abajo y a lo largo del periodo disminuye de izquierda a derecha.

+ -

En conclusión:

PROBLEMAS TEMA 2

1.- El carbono natural tiene 2 isótopos: ^{12}C (98'87%) y ^{13}C (1'11%). Además, existen pequeñas cantidades de ^{14}C pero son tan insignificantes que pueden ignorarse. Empleando esos datos calcule el peso atómico del carbono natural.

Masa del ^{12}C = 12'00000 uma. Masa del ^{13}C = 13'00335 uma

2.- ¿Cuántos protones, neutrones y electrones poseen los isótopos del plomo, de nº atómico 82 y números atómicos 204, 206, 207 y 208?

3.- El boro consta de 2 isótopos naturales: ^{10}B con una masa de 10'012 uma y el ^{11}B con una masa de 11'009 uma. Si el peso atómico del boro es de 10'811, ¿cuál es la composición porcentual del boro natural?

4.- ¿Cuál es la abundancia relativa de los isótopos ^{14}N y ^{15}N , si el peso atómico del nitrógeno es 14'0067?

5.- Determine la frecuencia de la luz de las siguientes longitudes de onda:

1'0 Å

5000 Å

4'4 m

89 m

6.- El cobre se encuentra en la tierra en forma de mezcla isotópica de 69'09% de ^{63}Cu , cuya masa es de 62'93 uma por átomo, y 30'91% de ^{65}Cu cuya masa es de 64'93 uma por átomo. ¿Cuál es el peso atómico del cobre?

7.- ¿Cuál es el peso atómico del galio, formado por los isótopos ^{69}Ga y ^{71}Ga , sabiendo que el primero se

encuentra en un 60'2%.

8.– Una estación de radio AM emite en una frecuencia de 980 KHz. ¿Cuál es la longitud de la onda electromagnética emitida?

9.– Describa la configuración electrónica de: a) Cl ; b) Cl⁻ ; c) Co

10.– ¿Cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas son de átomos en estado fundamental, cuales son de átomos excitados y cuales no son posibles y por qué?

1s1 2s1

1s2 2s2 p3

3s2 p3 4s1

3s2p6 4s3 3d2

3s2 p6 4f4

1s2 2s2 p4 3s1

11.– Especifique el símbolo de todos los elementos que:

Tengan la configuración electrónica del tipo **ns2 np3**

Tengan lleno su nivel **p**

12.– Un átomo emite un fotón cuya longitud de onda es de 650 nm. ¿Cuánta energía pierde el átomo?

13.– ¿Cuál sería la configuración electrónica del último orbital del elemento con n° atómico 120?

14.– La configuración electrónica del Cr es **(Ar) 4s1 3d5**. ¿Cuáles son los 4 números cuánticos para cada electrón sin aparear del cromo?

15.– ¿Cuántos orbitales son posibles y cuántos electrones puede haber en el átomo para n = 2?. Indique los números cuánticos de los orbitales y de los electrones.

16.– Cada una de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde al suborbital después de añadirle el último electrón. Escriba el símbolo del átomo correspondiente y su configuración electrónica completa.

2p4

3s1

3p2

3d2

3p5

3d5

4s2

17.– Escriba la configuración electrónica del elemento nº 28.

18.– Escriba las configuraciones electrónicas del: Mo y Ag.

19.– Escriba las configuraciones electrónicas de los gases nobles.

20.– Escriba la configuración electrónica de los aniones: F⁻, Cl⁻ y Br⁻.

21.– Escriba la configuración electrónica de los cationes:

a) Mn²⁺ b) Mn³⁺ c) Mn⁴⁺ d) Mn⁷⁺

22.–Ordene de mayor a menor potencial de ionización los elementos: Be, F, N y Li.

23.–Ordene de mayor a menor electronegatividad : Cd, Hg y Zn.

24.–Utilizando el sistema periódico, compare los elementos Ca, Sr y Rb con respecto a:

Su radio atómico. b) Su energía de ionización

AUTOEVALUACIÓN TEMA 2

1.– Formule o nombre los siguientes compuestos:

Dicromato potásico

Hidruro de magnesio

2–metil–propanal

Ba (HSO₄)₂

Co₂O₃

CH₃–CO–CH₃

2.- a) Escriba la configuración electrónica de los elementos cuyos números atómicos son respectivamente 14, 17 y 19.

b) Indique, justificando la respuesta, el elemento de mayor energía de ionización y el que tiene mayor carácter metálico.

c) ¿En qué grupo y periodo de la tabla periódica está situado cada elemento?

3.- En un recipiente hay $3 \cdot 10^{22}$ moléculas de dióxido de azufre.

Indique el volumen que ocupan si el gas se encuentra en condiciones normales de presión y T^a

¿Cuántos gramos de oxígeno están contenidos en el dióxido de azufre del recipiente?

Calcule la masa de 1 molécula de dióxido de azufre.

Masas atómicas : S = 32 ; O = 16

4.- Sea un átomo de un elemento cuya configuración electrónica es (Ar) 3d⁶ 4s², indique:

El n° atómico

Los tipos de iones que puede formar

Los números cuánticos del electrón más externo.

5.- La densidad del amoníaco a 18°C y a 746mmHg es 0,70 gr/l. A partir de estos datos:

Calcule el peso molecular del amoníaco

Sin embargo en el comercio se puede adquirir en forma de disolución de densidad 0,89 gr/ml y una riqueza de 28,2 gr/l. ¿Qué volumen de esta disolución se necesita para preparar otra 2 M?

6.- Al quemar 0,252 gr de un hidrocarburo líquido se han obtenido 0,792 gr de CO₂ y 0,324 gr de agua.

Calcule la composición centesimal de este hidrocarburo y determine su fórmula empírica Masas atómicas: C = 12 ; H = 1

Sabiendo que 1 mol de esta sustancia tiene una masa igual a 70 gr, establezca la fórmula molecular de este hidrocarburo.

TEMA 3: EL ENLACE QUÍMICO: IÓNICO, COVALENTE, METÁLICO. FUERZAS INTERMOLECULARES. RELACIÓN ENTRE EL TIPO DE ENLACE Y LAS PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

1.- INTRODUCCIÓN

La unión de los átomos entre sí se realiza mediante el enlace químico. La causa de que se produzca el enlace es la búsqueda de la estabilidad. Para ello los átomos tienden a la estructura de gas noble, y para ello ceden, captan o comparten electrones con otros átomos.

En general los enlaces pueden agruparse en dos grandes grupos:

- **Enlaces intramoleculares o interatómicos:** Estos son los que mantienen unidos entre sí a un conjunto de átomos para dar lugar a una molécula. Estos enlaces se subdividen en 3 grandes grupos: enlace *iónico*, *covalente* y *metálico*.
- **Enlaces intermoleculares:** Son los que mantienen unidos entre sí a las moléculas de una misma sustancia. Dentro de este tipo de enlace están: el *enlace por puentes de hidrógeno* y el enlace por *fuerzas de Van Der Waals*. Estos enlaces intermoleculares son mas débiles que los anteriores.

2.- ENLACE IÓNICO

Este enlace se da entre átomos de electronegatividades muy diferentes (entre metal y no metal).

Se basa en la formación de iones positivos y negativos por pérdidas o ganancias de electrones a causa de la tendencia de los átomos a adquirir la estabilidad con 8 electrones en su último nivel. Los iones así formados se atraen electrostáticamente dando lugar al compuesto.

Al nº de electrones que el átomo cede o capta para convertirse en ion se le denomina **valencia iónica** o **electrovalencia** del elemento.

2.1.- Formación del cloruro sódico (NaCl)

En primer lugar hallamos las configuraciones electrónicas de los elementos que componen dicha sal: el cloro y el sodio.

Na (11) = 1s² 2s² p⁶ 3s¹

Cl (17) = 1s² 2s² p⁶ 3s² p⁵

Al cloro le falta 1 electrón para adquirir la configuración de gas noble y al sodio le sobra 1. Si el electrón que le sobra al sodio lo coge el cloro, los dos quedan convertidos en iones que se atraen eléctricamente constituyendo un enlace que en este caso es iónico, ya que se produce entre iones.

Ahora bien, no es corriente la interacción de solo dos iones pues la ionización se produce en muchos millones de átomos y por tanto se establecen en el espacio un gran conjunto de atracciones eléctricas que se orientan adecuadamente.

Un ion positivo se rodea del mayor nº posible de iones negativos e igualmente, uno negativo se rodea de positivos y como consecuencia, se consigue una estructura ordenada que recibe el nombre de cristal. Por tanto, como consecuencia del enlace iónico no se obtienen moléculas, se obtienen cristales iónicos.

En un cristal se llama índice de coordinación al nº de iones de un signo que rodean a un ion de signo contrario.

Todo proceso que se realiza espontáneamente en la naturaleza ha de ir acompañado por una disminución de la energía potencial del sistema para que sea estable.

Por tanto, la unión entre el cloro y el sodio tendrá lugar espontáneamente solamente si el cloruro sódico formado tiene menor energía potencial que la que poseían en total el Cl y el Na antes de unirse; y como consecuencia de ello al formarse el enlace se libera energía. Esta energía liberada recibe el nombre de energía reticular. Se representa por U_0 y es la misma energía que tendremos que darle a 1 mol de sustancia si queremos separar los iones que la forman.

Por tanto, un compuesto iónico será tanto mas estable cuanto mayor sea su energía reticular.

2.2.– Ciclo de Born–Haber

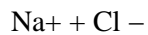
Es un modelo teórico que permite el cálculo de la energía reticular basado en la formación de un cristal. Puede hacerse por 2 caminos:

Por combinación directa de los elementos que forman el cristal. Se libera el calor de formación Qf.

A través de una serie de etapas:

- *Sublimación* del metal para obtener átomos gaseosos del mismo. Se necesita una energía Es.
- *Disociación* del no metal para obtener átomos gaseosos del mismo. Se necesita una energía Ed.
- *Ionización* de los átomos del metal. La energía necesaria es el potencial de ionización PI
- *Ionización* de los átomos del no metal. Se libera una energía, afinidad electrónica AE.
- *Formación del cristal* por atracción electrostática de los iones anteriores. Se desprende la energía reticular Uo.

2.2.1.– Ciclo de Born–Haber del cloruro sódico



$$-U_o$$

$$-Q_f + P_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}}$$

$$+S_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2}$$



$$-Q_f = S_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}} - U_o ; \text{ despejando de aquí la energía reticular}$$

Donde: Qf = calor de formación

S = sublimación

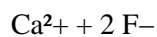
D = disociación

PI = energía de ionización

AE = afinidad

Uo = energía reticular

2.2.2.– Ciclo de Born–Haber del sulfuro de potasio



$$-U_o$$

$$+P_{\text{I1 Ca}} - 2 A_{\text{E F}}$$

$$-Q_f \text{ K}_2 \text{ S} + P_{\text{I2 Ca}}$$

+2 S Ca + DF2

Ca (s) + F2 (g) Ca (g) + 2 F (g)

2.3.– Propiedades de los compuestos iónicos

- **Dureza:** Debido a la fortaleza del enlace, éstos sólidos presentan una elevada resistencia a ser rayados.
- **Fragilidad:** Los sólidos iónicos son bastante frágiles ya que cuando actúan fuerzas exteriores sobre el cristal se produce un deslizamiento de un plano del cristal sobre otro lo que hace que se enfrenten iones del mismo signo. Esto provoca la aparición de fuerzas repulsivas que contribuyen a la fractura de dicho cristal.
- **Solubilidad:** Los sólidos iónicos son solubles en disolventes polares como el agua, a pesar de su elevada energía reticular
- **Conductividad:** Los iones están fijos dentro de la red, por lo que la inmovilidad de las cargas hace que los compuestos iónicos, en estado sólido, no sean conductores de la electricidad. En cambio en disolución o fundidos sí son conductores de la electricidad ya que los iones quedan libres.
- **Puntos de fusión y ebullición:** Estos son altos ya que el enlace iónico es fuerte.

3.– ENLACE COVALENTE

Se produce este enlace entre átomos de electronegatividades parecidas y por tanto no se produce cesión de electrones de un átomo a otro ya que ambos átomos necesitan ganar electrones para adquirir la configuración de gas noble.

Este enlace se da fundamentalmente entre no metales y consiste en la compartición de electrones.

Lewis establece que este enlace se forma por compartición de uno o varios pares de electrones de forma que la configuración electrónica de los elementos que se enlazan sea similar a la de los gases nobles.

Esto se presenta fácilmente mediante las *estructuras o diagramas de Lewis*. Por ejemplo:

- **Molécula de cloro (Cl₂)**

1º) Hallamos la configuración electrónica del cloro

1s² 2s² p⁶ 3s² p⁵

2º) Representamos los 7 electrones que el cloro tiene en su última capa mediante

Cl Cl

•

Par electrónico

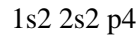
compartido

3º) Como al cloro le falta 1 electrón para adquirir la configuración de gas noble comparte el electrón que no tiene apareado formándose 1 par de electrones compartido. La molécula de cloro presenta, pues, un enlace covalente SIMPLE o SENCILLO.

Cl Cl

• **Molécula de oxígeno (O₂)**

1º) Configuración electrónica



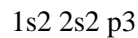
2º) Diagramas de Lewis con los electrones que el oxígeno tiene en su última capa, que son 6. Se comparten dos pares de electrones.

3º) Se produce un ENLACE DOBLE debido a este doble par de electrones compartido.



• **Molécula de nitrógeno (N₂)**

1º) Configuración electrónica



2º) El nitrógeno tiene en su última capa 5 electrones, por lo que le hacen falta 3 para adquirir la configuración de gas noble.

3º) Se producen 3 pares electrónicos compartidos responsables del ENLACE COVALENTE TRIPLE.



3.1.– Enlace covalente dativo o covalente coordinado

En algunas ocasiones solamente uno de los dos átomos que forma el enlace covalente es el que aporta el par electrónico compartido, entonces el enlace se llama **covalente dativo** o **covalente coordinado**. Por ejemplo:

• **Ion amonio:**

Se forma por unión del amoníaco (NH₃) con un hidrógeno positivo (H⁺), el cual, el último electrón que tenía lo ha cedido.



Partiremos de la representación gráfica mediante los diagramas de Lewis de la molécula de amoníaco:



Como podemos ver en la molécula de amoníaco quedan 2 electrones libres. Si la molécula de NH₃ se une con un H⁺ que no tiene ningún electrón, éste compartirá el par libre de electrones aportado por el amoníaco.



El resultado es un enlace covalente dativo o coordinado donde el amoniaco es el dador del par electrónico y el H⁺ el aceptor.

3.2.– Teorías del enlace covalente

3.2.1– Teoría del enlace de valencia

Esta teoría debida a Pauling establece que 2 átomos se unirán para formar un enlace covalente si cada uno de ellos posee al menos un electrón desapareado.

Vamos a ver, según esta teoría, cómo se formarían distintas moléculas:

- **Molécula de flúor (F₂)**

F₂ (9) = 1s² 2s² 2p⁵

1s 2s 2p

Como hay un electrón desapareado en un orbital p de cada átomo se producirá el enlace covalente solapándose dichos orbitales, dando lugar al orbital molecular del F₂ .

F F

- **Molécula de agua (H₂O)**

Las configuraciones electrónicas del oxígeno y del hidrógeno son:

O (8) = 1s² 2s² 2p⁴

H (1) = 1s¹

A continuación dibujamos los diagramas de orbitales del oxígeno y el hidrógeno:

Oxígeno:

Hidrógeno:

Como el oxígeno tiene 2 electrones desapareados en 2 orbitales p puede formar 2 enlaces covalentes con 2 átomos de hidrógeno, con lo que se forma la molécula de agua.

Hs

Hs Op

3.2.2.– Solapamiento de orbitales. Orbitales tipos y tipo p

- **Solapamiento de 2 orbitales s**

Cuando se solapan orbitales atómicos tipo s, se forman orbitales moleculares tipo s

+

S + S

S S s

• Solapamiento de 2 orbitales p

FRONTAL

+ à

p p s

LATERAL

+ à

p p P

• Solapamiento de 1 orbital s con 1 orbital p

+ à

s p s

3.2.3.-Teoría de hibridación de orbitales

• HIBRIDACIÓN sp^3

Para ver este tipo de hibridación utilizaremos la molécula de metano (CH_4):

C (6) = $1s^2 2s^2 2p^2$

H (1) = $1s^1$

C:

H:

En el metano hay 4 enlaces covalentes, sin embargo en teoría solo se podrían formar 2 enlaces covalentes ya que solo hay 2 electrones desapareados.

Esta dificultad puede salvarse estableciendo que dicho elemento promociona un electrón del orbital 2s al 2p, quedando entonces:

C:

Con lo que al tener 4 electrones desapareados ya se podrían formar 4 enlaces covalentes pero dichos enlaces no serían iguales ya que 3 corresponderían a orbitales p y 1 a orbital s.

Sin embargo, experimentalmente se ha comprobado que los 4 enlaces son equivalentes. Para solucionar esto se establece la teoría de hibridación de orbitales.

Se llama hibridación al fenómeno mediante el cual un átomo mezcla internamente sus orbitales originando otros orbitales nuevos.

Según esta teoría el carbono mezcla o hibrida sus 3 orbitales p y su orbital s originando 4 orbitales nuevos que ya no son ni s ni p y que se denominan orbitales híbridos sp^3 . Por tanto se forman 4 orbitales híbridos sp^3 .

La forma de estos orbitales es la siguiente:

Esta hibridación se denomina sp^3 o

tetragonal debido a la geometría del orbital. Por tanto, la molécula de

metano tendrá la siguiente estructura

originándose 4 enlaces covalentes iguales.

- HIBRIDACIÓN sp^2

Vamos a estudiar la molécula de borano (BH_3)

$B(5) = 1s^2 2s^2 p^1$

$H(1) = 1s^1$

B:

H:

El Boro sólo podría formar un enlace covalente. Se promociona 1 electrón desde el orbital 2s al 2p

Y entonces se pueden formar 3 enlaces covalentes pero distintos. El boro hibrida 1 orbital s con 2 orbitales p y forma 3 orbitales híbridos iguales sp^2 . Estos tendrían la forma:

Esta hibridación se llama sp^2 o trigonal. Por tanto la molécula de borano tendría esta estructura originándose 3 enlaces covalentes iguales.

- HIBRIDACIÓN sp

Esta hibridación llamada sp o lineal se forma cuando en un átomo se hibrida 1 orbital s con 1 orbital p. Se forman 2 orbitales híbridos sp que tienen la siguiente forma:

En conclusión:

sp lineal

HIBRIDACIÓN **sp^2** trigonal

sp^3 tetragonal

3.3.– Polaridad del enlace covalente

Cuando el enlace covalente se forma entre átomos iguales por ejemplo la molécula de hidrógeno (H_2) el par

electrónico compartido pertenece por igual a los dos átomos ya que al tener ambos la misma electronegatividad lo atraen hacia sí con igual fuerza. El resultado es, por tanto, una molécula covalente apolar.

Sin embargo cuando el enlace covalente se forma entre elementos de distinta electronegatividad el par electrónico compartido es atraído con más fuerza por el elemento más electronegativo. El resultado es que la molécula se polariza y el enlace, aunque es covalente, al estar polarizado tiene cierta tendencia al enlace iónico. Por ejemplo las moléculas de HCl o HF. He aquí algunos ejemplos:

- H₂

H H ; HH

El par electrónico compartido se sitúa en el centro sin ser atraído por ningún átomo ya que los 2 son de misma electronegatividad, por lo que la molécula es APOLAR.

- HCl

d+ d -

H Cl ; H Cl

El par electrónico es atraído por el cloro ya que es más electronegativo, apareciendo, pues, una carga parcial positiva sobre el hidrógeno y una carga parcial negativa sobre el cloro con lo que la molécula de cloruro de hidrógeno es una molécula POLAR.

La polaridad de la molécula no solo depende de las electronegatividades de los átomos que la forman sino que también depende de la geometría de la molécula. Por ejemplo, la molécula de agua (H₂O).

d+ d - d - d+

H O H ; H - O - H

Si la molécula de agua fuese lineal sería apolar. Sin embargo, el agua es polar, ello es debido a que la forma geométrica de la molécula es:

d - d -

O

d+ d+

H H

La resultante de los vectores ya no es cero. La molécula de agua es POLAR.

- Cl₄C

Cl (17) = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵

C (6) = 1s² 2s² 2p²

d -

Cl

d - d+ d+ d -

Cl C Cl

d+ d+

d -

Cl

La molécula de Cl_4C es apolar puesto que su forma geométrica es un tetraedro y los momentos dipolares se anulan.

Para conocer la geometría de las moléculas se utiliza la teoría de la repulsión de los pares de electrones.

Según esta teoría los electrones tienden a evitarse los unos a los otros y esto es debido a 2 motivos:

Hay una fuerza de repulsión entre 2 electrones

2 electrones con el mismo spin no pueden ocupar el mismo orbital, y por lo tanto se evitan.

Apliquemos esta teoría a las siguientes moléculas:

- HCl

H (1) = 1s¹

Cl (17) = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵

A continuación hacemos los diagramas de Lewis:

H Cl

La molécula es polar porque son de distinta electronegatividad. También es lineal:

d+ d -

H Cl

- SO₂

S (16) = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴

O (8) = 1s² 2s² 2p⁴

O = S = O El átomo central tiene 2 electrones libres. ¿qué harán esos electrones? Repelerán a los oxígenos.

S

O O

La resultante de esos 2 vectores no es cero, por lo tanto la molécula es POLAR y su geometría es ANGULAR.

3.4.- Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son aquellas que mantienen unidas a las moléculas de los distintos compuestos. Son mas débiles que las intramoleculares.

Dentro de ellas tenemos:

3.4.1.- Enlace por puente de hidrógeno

Cuando un átomo de hidrógeno está unido a un átomo mas electronegativo que él como el oxígeno, flúor o nitrógeno, el par de electrones del enlace covalente está atraído por el átomo mas electronegativo produciéndose una polarización del enlace. Esto proporciona una carga parcial positiva al hidrógeno y una carga parcial negativa al otro átomo.

Como consecuencia de estas cargas se establece una atracción eléctrica entre el hidrógeno de una molécula y el átomo electronegativo de una molécula vecina.

Esta atracción eléctrica débil constituye el enlace por puentes de hidrógeno, y es la causa de que las moléculas de H2O, NH3 y HF se polimericen (un polímero es la unión de muchas moléculas)

Vamos a ver como ejemplo la molécula de ácido fluorhídrico:

d+ d - d+ d - d+ d - d+ d -

H - F H - FH - FH - F

Enlaces por puentes de hidrógeno

3.4.2.- Enlaces por fuerzas de Van Der Waals

El resto de las moléculas covalentes se unen entre sí por el enlace intermolecular denominado fuerzas de Van Der Waals.

Estas fuerzas son de tipo eléctrico y son débiles. Unen entre sí a moléculas covalentes polares o que se han polarizado, con lo cual la parte negativa de una molécula se aproxima a la parte positiva de otra molécula atrayéndose débilmente y originando el enlace por fuerzas de Van Der Waals.

d+ d - d+ d - d+ d - d+ d -

.....

Fuerzas de Van Der Waals.

3.5.- Propiedades de los compuestos covalentes

Los compuestos covalentes son normalmente gaseosos o líquidos. Sin embargo los sólidos formados por redes covalentes son sustancias duras y de alto punto de fusión y de ebullición. Tales son el *diamante*, el *carburo de silicio* y la *sílice* (dióxido de silicio).

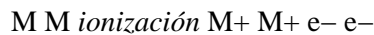
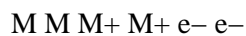
Los compuestos covalentes suelen ser insolubles en agua con algunas excepciones como los alcoholes y los azúcares. Sin embargo los compuestos covalentes son solubles en disolventes orgánicos. Estos compuestos son malos conductores de la electricidad por no tener electrones libres.

4.- ENLACE METÁLICO

Este enlace se produce entre átomos metálicos. La teoría de los electrones libres supone que este enlace se forma porque los átomos del metal se ionizan con lo que se obtiene una serie de iones positivos y un conjunto de electrones que forman lo que se denomina gas o nube electrónica

Los iones positivos se sitúan en los nudos o vértices de una red metálica y para que no se repelan entre ellos, los electrones del gas electrónico se mueven libremente por entre los huecos.

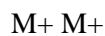
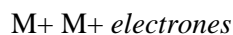
La unión metálica consiste en la interacción eléctrica que se produce entre los electrones libres que forman el gas electrónico y los iones positivos.



+



Iones + nube o gas de



4.1.- Propiedades del enlace metálico

- El enlace metálico existe solamente en los estados sólido y líquido desapareciendo en el estado gaseoso en donde los metales se encuentran en forma de átomos.
- Conductividad eléctrica alta debido a la existencia de electrones libres.
- Conductividad térmica alta ya que el calor produce un aumento de la energía cinética de los electrones y al estar éstos libres transmiten la energía a todo el metal.
- Densidad alta debido a que los iones metálicos se encuentran empaquetados en unas estructuras que ocupan poco espacio.

m

d =

V

- Puntos de fusión y de ebullición elevados ya que el enlace es fuerte.
- Poseen brillo metálico y suelen ser *dúctiles* (propiedad de estirarse en forma de hilos) y *maleables*

(pueden formar láminas).

PROBLEMAS TEMA 3

1.– Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes compuestos:

CO₂ , NO , NO₂ , HI

2.– Escriba las fórmulas empíricas de los compuestos formados por los siguientes pares de iones. Una vez hecho esto represente el ciclo de Born–Haber de los compuestos resultantes:

K⁺ y F⁻

Ba²⁺ y Cl⁻

Al³⁺ y S²⁻

3.– Clasifique según el tipo de enlace, explique su estado de agregación a T^a ambiente y estudie su conductividad eléctrica en los siguientes compuestos:

NH₃ , NaClO₃ , Cl₂ , CH₄ , CsF , LiBr

4.– Justifique la solubilidad en agua o no de las sustancias siguientes:

CCl₄ , BaF₂ , CH₃–CH₂OH , C₂H₆ , NaCl

AUTOEVALUACIÓN TEMA 3

1.– Formule o nombre los compuestos siguientes:

Nitrito de potasio

Oxido de estaño (IV)

Propino

HClO

SrCl₂

CH₃–CH₂–CHO

2.– Un frasco contiene 33´4 gr de AlCl₃ sólido. Calcule en esta cantidad:

El n° de moles

El n° de moléculas

El n° de átomos de cloro

Pesos atómicos: Al = 27 , Cl = 35´5

3.– Dados los elementos de números atómicos 16,20 y 35, escriba para cada uno de ellos:

Su configuración electrónica

Basándose en el apartado anterior indique grupo y periodo de la tabla periódica al que pertenecen.

Ion más estable de cada uno de ellos.

4.– Indique el tipo de enlace que predomina en las siguientes especies químicas: *Cloruro de cesio, oxígeno, cloruro de hidrógeno, cloruro de calcio, plata y tricoloruro de boro*

En el caso de que predomine el enlace covalente, indique brevemente, justificando la respuesta, la geometría y la polaridad de la molécula

5.– Un compuesto gaseoso está formado por un 22,4% de boro y el resto de flúor.

Calcule su fórmula empírica

Diga cuál es su fórmula molecular si 0,201 gr de este gas ocupan 0,054 litros a 27°C y 710 mmHg de presión.

Pesos atómicos: B = 11 ; F = 19

6.– a) Calcule la pureza de una muestra de sodio metálico sabiendo que cuando 4,48 gr de la misma reaccionan con agua produce hidróxido sódico y se desprenden 1,4 litros de hidrógeno medidos a 25°C y 720 mmHg de presión.

Calcule la molaridad de la disolución de hidróxido resultante si el volumen total de la misma es de 100 ml

Pesos atómicos: O = 16 ; Na = 23 ; H = 1

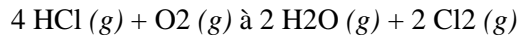
TEMA 4: ENTALPÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. ENTALPÍA DE REACCIÓN Y DE FORMACIÓN. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. EQUILIBRIO QUÍMICO.

1.– SISTEMAS Y TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS

- **Termodinámica química:** Parte de la química que estudia las relaciones existentes entre la energía y los cambios químicos.
- **Termoquímica:** Parte de la termodinámica química que estudia exclusivamente la energía calorífica que acompaña a una reacción química.
- **Sistema termodinámico:** Aquella parte material del universo que se está observando, es decir, la reacción que estamos viendo.
- **Entorno:** Es el resto del universo, que puede estar o no relacionado con el sistema

Los sistemas termodinámicos pueden ser de varios tipos:

- **Sistema termodinámico cerrado:** No intercambia materia con el entorno pero sí intercambia energía.
- **Sistema termodinámico abierto:** Intercambia materia y energía con el entorno.
- **Sistema termodinámico aislado:** No intercambia ni materia ni energía con el entorno.
- **Sistema homogéneo:** Son aquellos que constan de una sola fase. Por ejemplo cuando todas las sustancias que intervienen en una reacción química son gases.



- **Sistema heterogéneo:** Son aquellos que constan de 2 o más fases; por ejemplo, cuando en una reacción química intervienen sustancias sólidas y gaseosas.



- **Estado de un sistema:** Forma de comportarse el sistema en un instante determinado.
- **Variables termodinámicas:** Propiedades del sistema que son variables, que se suelen especificar aparte de la composición química y la concentración de los componentes del sistema. Son la *presión*, el *volumen*, etc. Pueden ser extensivas o intensivas.
- **Variables extensivas:** Son aquellas que dependen de la cantidad total de materia presente en el sistema. Por ejemplo la *masa*, el *volumen* y la *cantidad de calor*.
- **Variables intensivas:** Son aquellas que no dependen de la cantidad total de materia presente en el sistema. Por ejemplo la T^a , la *presión* y la *densidad*.
- **Transformación:** Es un proceso en el que existe un estado inicial y un estado final. Se caracteriza por el incremento que ha sufrido la variable en cuestión, y se calcula por la diferencia entre el valor de la variable en el estado final y el valor en el estado inicial. Estos incrementos pueden ser positivos, si la variable es creciente o negativos si es decreciente.

Se dice que un sistema está en equilibrio cuando es estable respecto a una transformación infinitesimal, es decir, cuando el sistema sufre una transformación infinitesimal su estado apenas varía. Esto implica que deben darse simultáneamente 3 tipos de equilibrio:

- **Equilibrio térmico:** Para que la T^a sea la misma en todo el sistema.
- **Equilibrio químico:** Para que la composición del sistema no varíe con el tiempo.
- **Equilibrio mecánico:** Quiere decir que no hay movimientos macroscópicos dentro del sistema.

Atendiendo al estado de equilibrio, las transformaciones pueden ser:

- **Transformación reversible:** Cuando se realiza a través de una serie continua de estados en equilibrio.
- **Transformación irreversible:** Cuando se realiza a través de una serie de estados que no son de equilibrio. Todas las reacciones que se producen en la naturaleza de forma espontánea son irreversibles.
- **Transformación adiabática:** Aquella en la que hay transferencia de calor entre sistema y entorno. Q cte.
- **Transformación isotérmica:** Aquella en la que no hay transferencia de T^a entre sistema y entorno. T^a cte.
- **Transformación isobara:** Aquella en la que no hay transferencia de presión entre sistema y entorno. P cte.
- **Transformación isócara:** Aquella en la que no hay transferencia de volumen entre sistema y entorno. V cte.
- **Función de estado:** Se llaman funciones de estado a aquellas funciones termodinámicas que tienen la propiedad de que su valor depende solo del estado del sistema, es decir, que si en un sistema se produce una transformación cualquiera entre un estado inicial y final, la variación de las funciones de estado depende solo del estado inicial y final, y no del camino por el que se realiza la transformación. Estas funciones de estado son: *volumen*, *entalpía*, *presión* y *energía interna*.

2.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Este principio establece que la energía de un sistema se conserva, es decir, que la energía no se puede ni crear

ni destruir, tan solo se transforma.

Para explicar el primer principio de la termodinámica se utilizan 2 funciones de estado: *energía interna* y *entalpía*:

- **Energía interna:** La energía interna de un sistema es una función termodinámica extensiva y de estado. Se representa por U e indica la energía total del sistema.
- **Entalpía:** Es una función termodinámica extensiva y de estado. Se representa por H e indica la medida del contenido calorífico de la sustancia. Matemáticamente se expresa:

Hay 4 tipos de entalpías: *de formación*, *de reacción*, *de combustión* y *de enlace*.

2.1.– Entalpía de formación

Las entalpías de formación de un compuesto se representa por ΔH_f y se define como el calor que se absorbe o se desprende cuando se forma 1 mol del compuesto a partir de los elementos que lo componen.

Si la reacción se realiza en condiciones estándar ($P=1$ at. $T=25^\circ\text{C}$), la entalpía de formación se representa por ΔH_f° .

2.2.– Entalpía de reacción

Se representa por ΔH_r y es igual a la diferencia entre la suma de las entalpías de formación correspondientes al nº de moles de los productos que se forman menos la suma de las entalpías de formación correspondientes al nº de moles de los reactivos que desaparecen.

Donde n_p es el nº de moles de los productos y n_r el nº de moles de los reactivos.

2.3.– Entalpía de combustión

El calor desprendido cuando se quema 1 mol de un compuesto en el seno de oxígeno a presión cte. Se representa por ΔH_c .

2.4.– Entalpía de enlace

Se llama así a la energía que se necesita para romper 1 mol de un enlace.

Mediante la entalpía de enlace podemos calcular la entalpía de reacción cuando no conocemos las entalpías de formación de los reactivos y las de los productos, es decir, cuando no podemos aplicar la expresión anterior.

Si la entalpía de enlace es muy alta, el enlace es muy fuerte. Cuando un enlace se rompe, se absorbe energía; en cambio cuando se forma un enlace se libera energía, entonces el calor de reacción, en función de la formación y rotura de enlaces, viene dado con bastante aproximación por la siguiente expresión.

3.– ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En una reacción química hay que considerar los cambios de materia y los cambios de energía.

El calor absorbido o desprendido en una reacción química se llama calor de reacción.

Según como sea el calor de reacción se clasifican las reacciones en:

- **Exotérmicas:** Son reacciones en las que se produce un desprendimiento de calor.
- **Endotérmicas:** Son reacciones en las que se produce una absorción de calor.

Se escribe el calor de la reacción a la derecha de la misma con signo menos (-) si es exotérmica y con signo más (+) si es endotérmica.

Los compuestos cuya formación se realiza mediante una reacción exotérmica son estables mientras que los que se realizan mediante una reacción endotérmica son inestables.

Las reacciones químicas se realizan:

- **A presión cte.:** Son las más frecuentes y en ellas el calor de la reacción a presión cte es igual a la variación de entalpía del sistema.
- **A volumen cte.:** En este caso el calor de reacción a volumen cte es igual a la variación de la energía interna de la reacción química.

Ambos calores están relacionados entre sí:

Donde: $Dn = n^\circ$ de moles final - n° de moles inicial

R = cte de los gases y puede ser:

Atm. l

- **0'082**

°K mol

Kcal

- **0'001987**

°K mol

KJ

- **0'008279**

°K mol

En sólidos y en líquidos el n° de moles es constante por lo que se cumplirá que $Q_v = Q_p$.

Como las reacciones químicas suelen darse a presión cte y en estas condiciones Q_p es igual a DH se suele hablar de entalpías de reacción en lugar de calores de reacción.

Por tanto una reacción será **exotérmica** cuando el incremento entálpico sea negativo y será **endotérmica** cuando sea positivo:

4.- LEY DE HESS

Esta ley calcula las variaciones de calor de las reacciones químicas y dice:

El calor total absorbido o desprendido en una reacción solo depende del estado inicial y final de la misma y no de los estados intermedios por los que pasa la reacción química.

La ley de Hess permite tratar las ecuaciones termoquímicas como reacciones algebraicas pudiendo sumarlas, restarlas, multiplicarlas por algún número, etc.; y los calores de reacción se suman, restan, etc de igual manera que las ecuaciones.

5.- ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Como sabemos, los procesos espontáneos son irreversibles y, por tanto, es importante establecer criterios que permitan determinar si una reacción química es reversible o irreversible. Para ello necesitamos utilizar nuevas funciones termodinámicas: *entropía y energía libre de Gibbs*.

5.1.- Entropía y energía libre de Gibbs. 2º principio de la termodinámica

La entropía es una función termodinámica extensiva y de estado, que se representa por la letra S.

Se define como la medida del desorden de un sistema. En la naturaleza todo tiende al estado de mayor entropía o mayor desorden ya que así es más estable. Por tanto:

La entropía, al igual que la entalpía, podremos calcularla de la siguiente manera:

O sea, que de la misma forma que se definen las entalpías de reacción pueden definirse las entropías de reacción ($DS^{\circ r}$).

Si la reacción transcurre en condiciones estándar, la entropía viene dada por la expresión anterior donde n_p y n_r son el nº de moles de los productos y de los reactivos respectivamente, y $S^{\circ p}$ y $S^{\circ r}$ las entropías molares de los productos y de los reactivos.

La entropía aumenta al aumentar la temperatura, aumentando el desorden.

El 2º principio de la termodinámica se puede expresar de la siguiente forma:

El desorden total del universo o la variación de la entropía del universo no disminuye nunca.

Por tanto tenemos ahora que una reacción química tiene tendencia a producirse espontáneamente si disminuye su entalpía y aumenta su entropía:

$$DH < 0$$

Espontaneidad de una reacción

$$DS > 0$$

Pueden pasar 3 cosas:

- Que se den las 2 condiciones a el proceso es *espontáneo*
- Que no se den ninguna de las 2 condiciones a el proceso es *no espontáneo*.
- Que se de 1 de las 2 condiciones y la otra no. En esta situación, el proceso a veces es *espontáneo* y a veces *no lo es*.

¿ De qué depende que el proceso sea espontáneo o no? Pues depende de la *Energía libre de Gibbs* o de la

entalpía libre, para procesos que transcurren a presión cte, que son los mas frecuentes en química.

Esta función se representa por la letra G:

- Si $DG < 0$ → El proceso es espontáneo
- Si $DG = 0$ → Estamos en la situación de equilibrio. El proceso es reversible.
- Si $DG > 0$ → El proceso es forzado.

Y también, al igual que la entalpía y la entropía, la energía libre de Gibbs de reacción se representa por $DG^{\circ r}$ y se calcula utilizando la expresión:

6.- EQUILIBRIO QUÍMICO

El equilibrio es una reacción reversible en la que permanecen invariables las concentraciones de reactivos y productos, y en la que la variación de energía libre de Gibbs de los reactivos es igual a la de los productos.

$$DG_{\text{reactivos}} = DG_{\text{productos}} \quad DGr - DGp = 0$$

Consideremos la siguiente reacción:



En el instante inicial solo hay reactivos, las concentraciones de los productos son nulas, la velocidad de reacción para formar C y D será máxima y va disminuyendo a medida que las cantidades de A y B van disminuyendo.

Si consideramos la reacción inversa, en el momento inicial la velocidad para formar A y B será nula e irá aumentando al formarse cada vez mas C y D.

Si la velocidad de reacción directa va disminuyendo y la velocidad de reacción inversa va aumentando, llegará el instante en el que esas 2 velocidades se igualen. En dicho momento se dice que se ha alcanzado el *equilibrio químico*.

Todas las sustancias se consumen a la misma velocidad con que se forman, por lo cual la composición del sistema permanece invariable.

En el equilibrio se cumple:

Siendo V_1 la velocidad de la reacción directa y V_2 la velocidad de la reacción inversa.

Experimentalmente, se ha comprobado que en el equilibrio el producto de las concentraciones molares de los productos elevadas a una potencia igual a sus coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas a una potencia igual a sus coeficientes estequiométricos, es cte para una T° dada.

Esta constante se denomina *constante de equilibrio* y se representa por K_c .

Donde $[*] = \text{concentración molar (moles / litro)} = \text{molaridad}$.

La cte de equilibrio puede expresarse también en función de las presiones parciales. En este caso la cte se representa por K_p .

Donde $P = \text{presión parcial} = P_{\text{TOTAL}} X$, donde X es la **fracción molar** que equivale al cociente entre el nº de moles en el equilibrio y el nº total de moles.

Las 2 ctes de equilibrio K_c y K_p se pueden relacionar entre sí, lo que facilitará enormemente la resolución de problemas.

c d

$[C][D]$ En un gas encerrado en un recipiente

$K_c =$ se cumple: $P V = n R T$.

a b

$[A][B]$ Despejando la presión:

n

$P = R T = [*] R T$

V

c b

PC PD Ahora este valor de P lo sustituimos

$K_p =$ en la expresión de K_p :

a b

PA PB

$[C]^c (R T)^c [D]^d (R T)^d [C]^c [D]^d (R T)^c (R T)^d$

$K_p = - = \cdot \text{-----}$

$[A]^a (R T)^a [B]^b (R T)^b [A]^a [B]^b (R T)^a (R T)^b$

c + d

$(R T)^{c + d} - (a + b)$

$K_p = K_c = K_c (R T)$ Por tanto:

$a + b$

$(R T)$

6.1.– Relación entre la energía libre de Gibbs y la cte de equilibrio

La energía libre de Gibbs se ha definido mediante la expresión:

$$G = H - T S$$

Y la entalpía mediante la expresión:

$$H = U + p V$$

Por tanto sustituyendo el valor de H en la expresión anterior:

$$G = U + p V - T S$$

Diferenciando esta expresión, y como en el equilibrio $T = \text{cte.}$ resulta:

$$(*) dG = dU + p dV + V dp - T dS$$

Según el primer principio de la termodinámica:

$$dU = dQ - p dV$$

Y en los procesos reversibles se cumple que $dQ = T dS$; si sustituimos dQ por su valor en la expresión del primer principio de la termodinámica:

$$dU = T dS - p dV$$

Considerando esta expresión con (*) resulta que:

$$dG = V dp$$

A partir de la ecuación de los gases se obtiene que para 1 mol:

$$R T$$

$$V =$$

$$P$$

$$dp$$

$$\text{Por tanto: } dG = R T$$

$$P$$

Integrando esta ecuación desde las condiciones estándar hasta T y P se obtiene:

$$dG = R T dp / p \rightarrow G - G^\circ = R T \ln p$$

A partir de esta expresión se obtiene la variación de energía libre de Gibbs correspondiente al equilibrio.

Así si consideramos la reacción química del principio, la variación de energía libre viene dada por la expresión:

$$DG^\circ = S (np DG^\circ_p) - S (nr DG^\circ_r)$$

DG°p y DG°r se obtienen aplicando la ecuación anterior:

$G - G^\circ = R T \ln p$ a cada uno de los componentes de esta reacción:

$$S_{np} DG^\circ_p = c GC - R T \ln PCc + d GD - R T \ln PDd$$

$$S_{nr} DG^\circ_r = a GA - R T \ln PAa + b GB - R T \ln PBb$$

$$DG^\circ = c GC - R T \ln PCc + dGD - R T \ln PDd - a GA + R T \ln PAa - bGB +$$

$$+ R T \ln PBb =$$

a b

PA PB

$$= c GC + dGD - aGA - bGB + R T \ln =$$

c d

PC PD

a b

PA PB

$$= DG + R T \ln$$

c d

PC PD

En el equilibrio $DG = 0$ por lo que

a b c d

PA PB PC PD

$$DG^\circ = R T \ln --- = - R T \ln$$

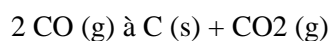
PCc PDd PAa PBb

Con lo que:

6.2.- Equilibrios heterogéneos

Se dice que un equilibrio es heterogéneo cuando coexisten en él sustancias que se encuentran en distinta fase, por ejemplo, sólidos y gases; sólidos y líquidos; líquidos y gases; etc.

Un equilibrio heterogéneo es el siguiente:



La cte K_p de este equilibrio aplicando la expresión sería:

P_{CO_2}

$K_p =$

P_{CO}^2

Las presiones parciales de las sustancias sólidas a T^a cte, son constantes, por lo tanto, la presión parcial del C (s) puede englobarse en la cte de equilibrio K_p resultando:

P_{CO_2}

$K_p =$

P_{CO}^2

Igualmente la K_C sería:

$[CO_2] [C]$

$K_C =$

$[CO]^2$

Como la concentración de los sólidos puros viene a ser la misma por unidad de volumen equivalente a la densidad, la cual es cte para una T^a dada, la concentración del C (s) se puede considerar cte e incluirse en la cte de equilibrio, con lo cual:

$[CO_2]$

$K_C =$

$[CO]^2$

Por tanto, como regla general aplicable a los equilibrios heterogéneos, se puede decir que en las ctes de equilibrio solamente intervienen las sustancias gaseosas.

7.- FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. LEY DE LE-CHATELIER

Las variables que rigen a un equilibrio químico son 3: ***concentración de los componentes, presión y temperatura.***

El equilibrio se puede desplazar variando algunas de esas magnitudes. El sentido hacia el cual se desplaza el equilibrio viene dado por la ***ley de Le-Chatelier***. Esta ley dice:

Siempre que en un sistema en equilibrio se modifiquen las condiciones de presión, T^a o concentración, el sistema evoluciona en el sentido de restablece las condiciones iniciales. Ejemplo:

Sea la reacción: $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ $\Delta H = - 24 \text{ Kcal}$

- ***Temperatura:***

Si aumento la T^a : Favorezco la reacción endotérmica. La reacción irá hacia la izquierda, por lo tanto obtengo N₂ y H₂.

Si disminuyo la T^a : Favorezco la reacción exotérmica. La reacción irá hacia la derecha, por lo tanto obtengo NH₃.

Por lo tanto en una fábrica de obtención de amoníaco se trabajará a bajas temperaturas.

• **Concentraciones:**

[N₂] : La reacción irá hacia la derecha obteniéndose NH₃

[N₂] : La reacción irá hacia la izquierda obteniéndose H₂ y N₂

[H₂] : La reacción irá hacia la derecha obteniéndose NH₃

[H₂] : La reacción irá hacia la izquierda obteniéndose H₂ y N₂

[NH₃] : La reacción irá hacia la izquierda. Obtengo H₂ y N₂

[NH₃] : La reacción irá hacia la derecha obteniéndose NH₃

En la obtención de amoníaco, se trabaja con altas concentraciones de N₂ y H₂ y se extrae el NH₃ a medida que se obtiene.

• **Presión:**

Si aumenta la presión, disminuye el volumen, por lo tanto la reacción irá hacia donde tengamos menos volumen y viceversa:

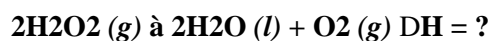
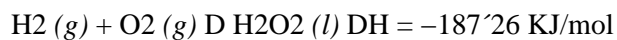
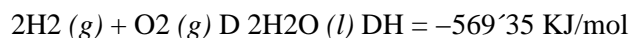
P : V por lo que la reacción va hacia la derecha obteniéndose NH₃

P : V por lo que la reacción va hacia la izquierda y obtengo N₂ y H₂

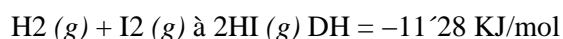
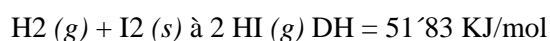
Por tanto, para obtener amoníaco se debe trabajar a altas presiones.

PROBLEMAS TEMA 4

1.– Dadas las variaciones de entalpía para las siguientes reacciones, calcule DH para la reacción en negrita:

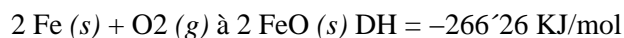


2.– Calcule la variación de entalpía (empleando la ley de Hess) de la reacción en negrita a partir de los siguientes datos:



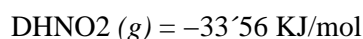
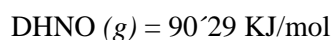
I2 (s) à I2 (g) DH = ?

3.– Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas, calcule DH para la reacción en negrita:



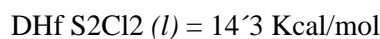
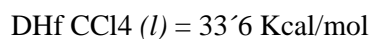
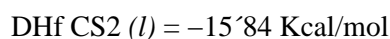
4 FeO (s) + O2 (g) à 2 Fe2O3 (s) DH = ?

4.– Calcule el calor de la reacción en negrita con estos datos:



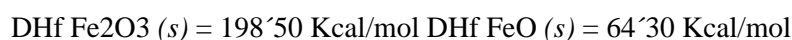
2 NO (g) + O2 (g) à 2 NO2 (g)

5.– Calcule el calor de la reacción en negrita con los datos siguientes:



CS2 (l) + 3 Cl2 (g) à CCl4 (l) + S2Cl2 (l)

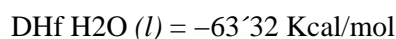
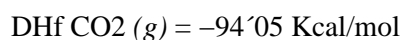
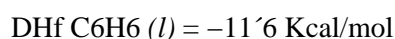
6.– Calcule el calor de las reacciones en negrita con estos datos:



Fe2O3 (s) + CO (g) à 2 FeO (s) + CO2 (g) DH1 = ?

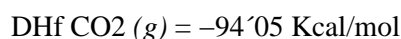
FeO (s) + CO (g) à Fe (s) + CO2 (g) DH2 = ?

7.– Calcule el calor de combustión del benceno sabiendo que:



C6H6 (l) + 15/2 O2 (g) à 6 CO2 (g) + 3 H2O (l)

8.– Calcule el calor necesario para la descomposición de 1 mol de carbonato cálcico, sabiendo que:

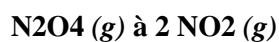
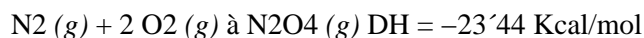
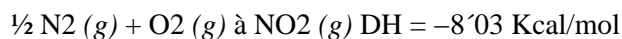


$$\text{DHf CaO (s)} = -151\text{'90 Kcal/mol}$$

$$\text{DHf CaCO}_3 \text{ (s)} = -288\text{'5 Kcal/mol}$$



9.– Dadas las ecuaciones termoquímicas siguientes, halle el calor de la reacción en negrita:



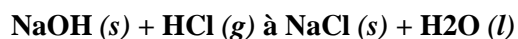
10.– Calcule el calor de la siguiente reacción conociendo los siguientes datos:

$$\text{DH}^\circ\text{f NaOH (s)} = 101\text{'9 Kcal/mol}$$

$$\text{DH}^\circ\text{f HCl (g)} = -22\text{'06 Kcal/mol}$$

$$\text{DH}^\circ\text{f NaCl (s)} = -98\text{'23 Kcal/mol}$$

$$\text{DH}^\circ\text{f H}_2\text{O (l)} = 63\text{'32 Kcal/mol}$$



11.– Calcule el calor de formación del propano conociendo:

$$\text{DH}^\circ\text{c C}_3\text{H}_8 = -2220 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{DH}^\circ\text{f H}_2\text{O} = -286 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{DH}^\circ\text{f CO}_2 = -393\text{'5 KJ/mol}$$

12.– Sabiendo que los calores de combustión del hidrógeno (gas), carbono (grafito), eteno (gas) y etano (gas) son, respectivamente, -286'2 , -407'1 , -1297'0 y -1550'2 KJ/mol, calcule:

El calor de formación del eteno (gas) y del etano (gas).

El calor intercambiado cuando el eteno se transforma en etano

13.– El carbono a alta temperatura reacciona con vapor de agua produciendo monóxido de carbono e hidrógeno. El monóxido de carbono obtenido puede reaccionar posteriormente con vapor de agua produciendo dióxido de carbono e hidrógeno. Calcule las entalpías de ambos procesos, sabiendo que las entalpías molares de formación de los compuestos implicados son: monóxido de carbono = -1104'4 ; dióxido de carbono = -393'1 y agua (vapor) = -241'6 KJ/mol.

14.– Sabiendo que para la reacción siguiente $\text{DH}^\circ\text{r} = 3339\text{'6}$ KJ/mol a 25°C , ¿ cuánto vale el calor de formación estándar del Al_2O_3 a esa temperatura? $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Al (s)} + 3 \text{O}_2 \text{ (g)}$

15.– Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a los procesos de formación, a partir de sus elementos, del dióxido de carbono y dióxido de azufre y la reacción de combustión del disulfuro de carbono. Determine

también la entalpía de formación del disulfuro de carbono.

$$DH_f \text{ CO}_2 = -393 \text{ KJ/mol}$$

$$DH_f \text{ SO}_2 = -296 \text{ KJ/mol}$$

$$DH_f \text{ CS}_2 = -1073 \text{ KJ/mol}$$

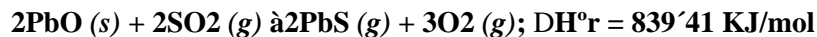
16.– Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a los procesos de formación, a partir de sus elementos, del dióxido de carbono, agua y ácido metanoico y la reacción de combustión del ácido metanoico. Determine también la entalpía de combustión de este ácido.

$$DH_f \text{ CO}_2 = -405 \text{ KJ/mol}$$

$$DH_f \text{ H}_2\text{O} = -286 \text{ KJ/mol}$$

$$DH_f \text{ HCOOH} = -415 \text{ KJ/mol}$$

17.– Para la siguiente reacción calcule el calor de formación a 25°C del sulfuro de plomo (II). Los calores de formación estándar a 25°C del PbO (s) y del SO₂(g) valen -217'9 y -226'1 KJ/mol.



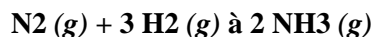
18.– Calcule DG a 25°C para la reacción siguiente sabiendo que:

$$DH^{\circ}_f (25^{\circ}\text{C}) \text{ NH}_3 = -45'98 \text{ KJ/mol}$$

$$DS (25^{\circ}\text{C}) \text{ NH}_3 = 192'28 \text{ J/mol}$$

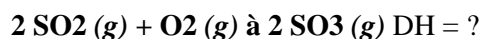
$$DS (25^{\circ}\text{C}) \text{ N}_2 = 191'02 \text{ J/mol}$$

$$DS (25^{\circ}\text{C}) \text{ H}_2 = 130'83 \text{ J/mol}$$



19.– Calcule el DH para la siguiente reacción conociendo las entalpías estándar de formación de:

$$DH^{\circ}_f \text{ SO}_2 = -289'67 \text{ KJ/mol} \quad DH^{\circ}_f \text{ SO}_3 = -382'55 \text{ KJ/mol}$$



20.– Para una reacción dada entre gases ideales se cumple que $DH^{\circ} = 4180 \text{ KJ}$ y $DS^{\circ} = 1254 \text{ J/mol K}$. Calcule DG a 298°K.

21.– Sabiendo que el calor de formación del dióxido de carbono (gas) a 25°C es de -393'12 KJ/mol a presión constante, halle el calor a volumen constante.

22.– Sabiendo que el calor de formación del agua (sólida) a presión constante es de -241'60 KJ/mol, calcule el calor de formación a volumen cte a 18°C.

23.– Calcule por encima de qué temperatura será espontánea una reacción entre gases si $DH^{\circ} = 4320 \text{ KJ}$ y $DS^{\circ} = 1300 \text{ KJ/mol K}$

24.– Para una reacción $\Delta S^\circ = 209 \text{ J/mol K}$ a 25°C . ¿ Cuánto tendrá que valer ΔH° para que esa reacción sea espontánea?

25.– En un recipiente de 1 litro tenemos inicialmente 0,7 moles de PCl_5 . Si calentamos a 250°C , en el equilibrio se forman 0,2 moles de Cl_2 . Calcule la constante de equilibrio correspondiente a la reacción de disociación del PCl_5 y las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.

26.– Calcule el valor de la cte de equilibrio K_p sabiendo que a 300°K , K_c toma el valor de 4,9 para la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$

27.– En un recipiente de 1 litro se introducen 0,3 moles de CO_2 y 0,6 moles de H_2 y se calienta a 1000°C hasta alcanzar el equilibrio. Calcule el nº de moles en el equilibrio de las distintas especies, sabiendo que la cte K_c es igual a 1,30.

28.– El pentacloruro de antimonio se disocia en un 29,2 % a 182°C y a 1 atm de presión, en tricloruro de antimonio y cloro. Calcule K_p y K_c a dicha temperatura.

29.– En un matraz de 1 litro se introducen 0,2 moles de pentacloruro de antimonio y se calienta a 300°C . A esta T° el grado de disociación es de 0,50. Calcule el nº de moles de cada componente en el equilibrio, la presión en el interior del matraz y la cte K_c .

30.– A 400°C una mezcla de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno contiene en el equilibrio 0,0031 moles de hidrógeno y de yodo, y 0,0239 moles de yoduro de hidrógeno por litro. Calcule:

La presión total de la mezcla.

Las presiones parciales de los componentes.

K_p y K_c

31.– A 298°K la K_p para la disociación del N_2O_4 en NO_2 , vale 0,141 atm. Calcule la concentración de NO_2 que está en equilibrio con 0,0072 moles de N_2O_4 a dicha temperatura en un recipiente de 0,250 litros.

32.– Una mezcla en equilibrio en un matraz de 4 litros contiene 2 moles de Br_2 , 1,25 moles de H_2 y 0,5 moles de HBr . Calcule la cte de equilibrio a 25°C .

33.– La constante de equilibrio para la reacción siguiente es 2,2. En un recipiente de 1 litro se han puesto 0,1 mol de Cl_3P y luego se introduce Cl_2 hasta que la concentración en el equilibrio del Cl_2 es de 0,3 moles/litro. ¿ Cuánto Cl_3P se convierte en Cl_5P ? ¿ Cuánto Cl_5P se convertiría si la concentración de equilibrio del Cl_2 se incrementase hasta 1,5 moles/litro?

34.– A 457°K y 1 atmósfera de presión el NO_2 está disociado un 5 % de acuerdo con la ecuación siguiente:

$2 \text{NO}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (g) + \text{O}_2 (g)$. Calcule K_c y K_p .

35.– En un matraz de litro se colocan 6 gramos de pentacloruro de fósforo, se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250°C . El pentacloruro de fósforo se disocia en tricloruro de fósforo y cloro, y la presión alcanzada es de 2,078 atm. Calcule K_p y α .

36.– A 35°C la cte K_p para la disociación de N_2O es 0,32 atm. Calcule las presiones a las cuales está disociado a esta T° en un 25 % y un 50 %.

37.– Para la reacción entre gases ideales $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ las presiones de equilibrio a una T^a dada son de 1 atm para A, 2 atm para B, y 1'5 atm para A_2B . Calcule el valor de la cte de equilibrio.

38.– Calcule K_p para la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ a $700^\circ C$ sabiendo que $DS^\circ = -47'4 \text{ cal/mol}\cdot K$ y que $DH = -22000 \text{ cal}$.

39.– A $300^\circ K$ y 1 atm de presión el N_2O_4 está disociado en un 20 % en NO_2 . Calcule la K_p y la variación de energía libre de Gibbs.

40.– Calcule K_p y DG , para la reacción en negrita, a $1573^\circ K$, sabiendo que el 63 % de una mezcla equimolecular de CO_2 y H_2 se convierte en CO y H_2O al alcanzar el equilibrio. **$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$**

41.– Calcule la variación de energía libre de Gibbs a $25^\circ C$, para la reacción en negrita, si la presión parcial de cada gas es 0'02 atm.



42.– Si consideramos la reacción gaseosa:

$A + B \rightleftharpoons C + D$ $DH < 0$. ¿Cómo varía la concentración de D si:

A una T^a constante disminuimos el volumen

Disminuimos la concentración de A

Aumentamos la concentración de C a volumen y T^a cte.

Disminuimos la T^a a volumen cte.

Añadimos un catalizador.

AUTOEVALUACIÓN TEMA 4

1.– Formule o nombre los compuestos siguientes:

Nitrito de potasio

Oxido de estaño (IV)

Propino

HClO

SrCl₂

CH₃-CH₂-CHO

2.- Indique la geometría que predice el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia para las moléculas BCl_3 y H_2O .

Indique también el tipo de hibridación del átomo central en cada una de ellas y la polaridad de las mismas.

3.- El SO_3 se disocia con absorción de calor según la reacción:



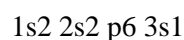
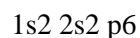
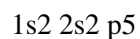
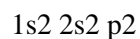
Explique cómo afectaría a la posición del equilibrio:

Un aumento de la T° .

Una disminución de la presión

Un aumento de la concentración de O_2

4.- Dadas las configuraciones electrónicas:



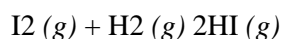
Indique razonadamente:

Grupo y periodo de la tabla periódica a que pertenecen cada elemento

El elemento que posee la mayor energía de ionización

El elemento que tiene mayor radio atómico y el de menor.

5.- En un recipiente se introducen 2'94 moles de I_2 y 8'1 moles de H_2 estableciéndose el equilibrio:



formándose 5'60 moles de yoduro de hidrógeno.

Calcule la cte de equilibrio K_c de la reacción

¿Cuánto HI se formará si se añade 1 mol de yodo al equilibrio anterior a la misma T° ?

6.- El cloruro de etilo puede obtenerse por 2 vías:



Via B $C_2H_4(g) + HCl(g) \rightarrow C_2H_5Cl(g)$ $\Delta S = -129 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Por otra parte se sabe que a 25°C el calor de formación del C_2H_5Cl es igual a -104.9 KJ/mol y el calor de formación del ácido clorhídrico es de -92.3 KJ/mol . La entalpía de formación del C_2H_6 es de -84.7 KJ/mol y la del C_2H_4 es igual a 52.3 KJ/mol . Justifique cual de las 2 vías es la más favorable.

TEMA 5: REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES O REACCIONES ÁCIDO–BASE

1.–CONCEPTOS DE ÁCIDO Y BASE

1.1.– Teoría de Arrhenius

Para Arrhenius un ácido es aquella sustancia que disuelta en agua se disocia dando iones hidrógenos (H^+) y una base es aquella sustancia que disuelta en agua se disocia dando iones OH^- .

Los ácidos y las bases reaccionan neutralizando sus caracteres por la unión del OH^- de las bases con el H^+ de los ácidos formando agua.

Esta teoría presenta algunas limitaciones:

- El disolvente siempre tiene que ser agua
- Excluye a aquellas sustancias como el amoníaco, de carácter básico, que no contiene OH^- .

Ejemplos de ácidos según la teoría de Arrhenius:

- $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$
- $H_2SO_4 \rightarrow 2 H^+ + SO_4^{2-}$
- $H_3PO_4 \rightarrow 3 H^+ + PO_4^{3-}$
- $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Ejemplos de bases según la teoría de Arrhenius:

- $NaOH \rightarrow OH^- + Na^+$
- $Ca(OH)_2 \rightarrow 2 OH^- + Ca^{2+}$
- $Fe(OH)_3 \rightarrow 3 OH^- + Fe^{3+}$
- $Sn(OH)_4 \rightarrow 4 OH^- + Sn^{4+}$

Si reaccionan entre sí un ácido y una base, neutralizarán sus caracteres (OH^-) y (H^+) formando H_2O .

- $NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl$
- $H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow 2H_2O + K_2SO_4$
- $2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 6H_2O + Ca_3(PO_4)_2$

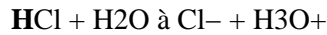
1.2.– Teoría de Brønsted y Lowry

Los inconvenientes de la teoría de Arrhenius desaparecen con esta teoría.

Según la misma, ácido es aquella sustancia capaz de ceder protones y base aquella sustancia capaz de aceptar protones.

Si una sustancia cede protones es porque otra los ha aceptado. Por tanto, según esta teoría, no se puede hablar de ácidos y de bases aislados, hay que hablar de pares ácido–base

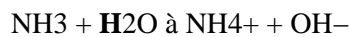
Por tanto, en una reacción cada ácido tiene su base conjugada y cada base su ácido conjugado siendo los pares conjugados los que se diferencian en un protón.



Acido base base Acido

conjugada conjugado

del ácido de la base



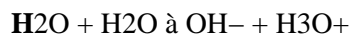
Base Acido Acido base

conjugado conjugada

de la base del ácido

Vemos que el agua puede actuar como ácido y como base, según las sustancias con las que se ponga en contacto. A estas sustancias se les llama **anfólitos**, y por ello el agua puede **autoionizarse**.

Si ponemos 2 moléculas de agua en contacto, una cedería 1 protón y otra lo aceptaría:



Acido base base ácido

conjugada conjugado

del ácido de la base

Por tanto, según esta teoría, las reacciones entre un ácido y una base son reacciones de transferencia de protones del ácido a la base.

2.- FUERZA RELATIVA DE ÁCIDOS Y BASES

Según las definiciones anteriores un ácido es fuerte cuando tiene una gran tendencia a ceder protones y por tanto estará fuertemente disociado, y su base conjugada tendrá poca tendencia a captar protones y será una base débil.

Por tanto, cuanto más fuerte sea un ácido, más débil es su base conjugada, y viceversa.

Al equilibrio de disociación de un ácido le podemos aplicar la ley de acción de masas y la cte de equilibrio que se obtiene se denomina **K_a** (constante de acidez). En el caso de las bases obtendremos la **K_b** (cte de basicidad)

Cuanto mayor sea K_a más fuerte es el ácido; igual para K_b, cuanto mayor sea K_b más fuerte será la base.

Supongamos un ácido cualquiera:



$c(1-a)$ ca ca

n° de moles ionizados

Donde: a = grado de ionización =

n° total de moles

$[H^+][A^-]$ ca ca ca²

$K_a = = =$

$[HA]c(1-a)$ 1-a

Si el ácido tiene un $a @ 10^{-5}$ (1-a) @ 1

y la cte de acidez:

3.- CONCEPTO DE pH

El pH es la medida de acidez de las sustancias en disolución.

Se denomina **producto iónico del agua** y se representa por **K_w** al producto de la concentración de H₃O⁺ del agua por la concentración de OH⁻ del agua.

K_w toma el valor de 10⁻¹⁴, con lo que:

10⁻¹⁴ = [H₃O⁺] [OH⁻] por tanto:

[H₃O⁺] = 10⁻⁷ y [OH⁻] = 10⁻⁷

Matemáticamente se define el pH como:

Por tanto podremos saber cual es el pH neutro:

Si [H₃O⁺] = 10⁻⁷, el pH será el $-\log 10^{-7} = 7$

Por tanto el pH neutro es 7, por debajo del cual una sustancia es ácida y por encima del cual es básica.

Una disolución será:

- **Ácida** à [H₃O⁺] > 10⁻⁷; pH < 7
- **Básica** à [H₃O⁺] < 10⁻⁷; pH > 7
- **Neutra** à [H₃O⁺] = 10⁻⁷; pH = 7

Igual que hemos definido el pH, también podemos definir el **pOH**. El pOH es la medida de la basicidad de una sustancia en disolución y matemáticamente se expresa como:

de modo que se cumple:

4.- HIDRÓLISIS

El término hidrólisis significa ruptura por el agua.

Se produce la hidrólisis siempre que tiene lugar la reacción entre un cuerpo compuesto (una sal) y el agua. Es un proceso inverso a la neutralización

Según la naturaleza de la sal, pueden darse 3 tipos de hidrólisis:

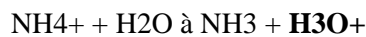
• **Hidrólisis de una sal que proviene de un ácido fuerte y una base débil**

Por ejemplo, hidrólisis del cloruro amónico, que es una sal que proviene del ácido clorhídrico que es fuerte y del amoníaco que es una base débil. Los pasos a seguir son los siguientes:

En primer lugar la sal se disocia:



Ahora, el ion que proviene del compuesto débil reacciona con el agua:

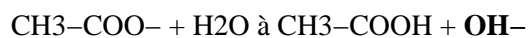


Carácter ácido

Se originan iones hidronio, por lo tanto la hidrólisis de una sal de ácido fuerte y base débil presenta carácter ácido.

• **Hidrólisis de una sal de ácido débil y base fuerte**

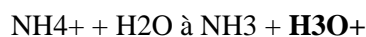
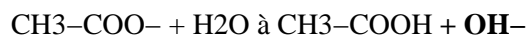
Por ejemplo, hidrólisis del etanoato sódico, que proviene del ácido etanoico que es débil y del hidróxido sódico que es una base fuerte. Los pasos a seguir son los mismos que antes:



Carácter básico

• **Hidrólisis de una sal de ácido débil y una base débil**

Por ejemplo, hidrólisis del acetato amónico o etanoato amónico, que proviene del ácido etanoico que es débil y del amoníaco que es una base también débil:



Como ambos provienen de compuestos débiles, los 2 reaccionarán con el agua y vemos que obtenemos carácter ácido y básico. El carácter de esta hidrólisis dependerá de:



[H_3O^+] > [OH^-] : *ácida*

[H_3O^+] < [OH^-] : *básica*

5.- DISOLUCIONES REGULADORAS

Se llaman disoluciones reguladoras, amortiguadoras o disoluciones tampón a aquellas disoluciones formadas por una mezcla de un ácido débil con una de sus sales o una base débil con una de sus sales.

Por ejemplo, mezcla de *ácido acético* (*vinagre*, que es un ácido débil) y *acetato sódico* o bien mezcla de *amoníaco* y *cloruro amónico*.

Reciben el nombre de reguladoras porque ofrecen gran resistencia a cambiar su pH, variando el pH poco frente a la adición de ácidos o bases fuertes en pequeñas cantidades.

6.- REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN. VOLUMETRÍAS. INDICADORES

Las reacciones de neutralización son las que se producen entre un ácido y una base, y en ellas los H^+ del ácido se neutralizan con los OH^- de la base originando agua. Por tanto:

En las reacciones de neutralización se cumple que el nº de equivalentes del ácido es igual al nº de equivalentes de la base, es decir:

Donde **V** es el **volumen** (a = del ácido y b = de la base) y **N** la **normalidad**.

Los indicadores son unas sustancias que tienen la propiedad de cambiar de color al ponerse en contacto con un ácido o con una base.

Los mas corrientes son:

- **Fenolftaleína:** Con ácido: INCOLORA

Con base: ROJA

- **Tornasol:** Con ácido: ROJO

Con base: AZUL

Mediante los indicadores podemos conocer cuando se produce la neutralización de un ácido con una base. Para ello se utiliza el método volumétrico. Este método también se emplea para conocer la concentración de un ácido o de una base.

PROBLEMAS TEMA 5

1.- El ácido fluoracético tiene una $K_a = 2'6 \cdot 10^{-3}$. ¿ Cual será la concentración de ácido necesaria para que la concentración de iones hidrógeno sea igual a $2 \cdot 10^{-3}$?

2.- Calcule la molaridad de una disolución acuosa de amoníaco para que la concentración de iones hidróxido en el equilibrio sea de $1'5 \cdot 10^{-3}$.

Dato: $K_b = 1'75 \cdot 10^{-5}$

3.- A 25°C una disolución 10⁻³ M de amoníaco está ionizada en un 13 %. Calcule la concentración de las diferentes especies en equilibrio y la cte de ionización del amoníaco.

4.- El porcentaje de ionización de una disolución 0.1 M de cierto ácido es de 1.34 %. Calcule la cte de ionización de dicho ácido.

5.- Halle la cte de ionización de un ácido, sabiendo que en una disolución acuosa 0.03 M del mismo la concentración de iones hidronio es $2.8 \cdot 10^{-3}$ M.

6.- Halle la concentración molar de una disolución de HNO₂ que está ionizada en un 5.7 % si su cte de equilibrio tiene un valor de $5 \cdot 10^{-4}$

7.- Calcule la concentración de iones hidronio, de iones hidróxido y el pH de las siguientes disoluciones:

Una solución formada por dilución hasta 500 ml de 1 ml de disolución de ácido nítrico del 86 % y densidad 1.47 gr/ml

Una disolución preparada por adición de 1.71 gr de hidróxido de bario a 100 ml de hidróxido de bario.

8.- Calcule el pH de una disolución acuosa de ácido acético, de concentración 1.5 N a 25°C.

Dato: $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

9.- Determine el pH de una disolución de amoníaco 0.020 M sabiendo que está ionizada en un 4 %.

10.- Se dispone de una disolución de ácido fórmico en agua pura, cuyo pH = 3. A 25°C la cte de ionización de este ácido vale $2.14 \cdot 10^{-4}$. Calcule:

La molaridad de esta disolución

El grado de ionización del ácido

11.- Razone la acidez o la basicidad de las siguientes disoluciones:

Cloruro amónico

Acetato de sodio

Cloruro de potasio

Benzoato amónico

12.- Determine la pureza en NaOH de una sosa cáustica comercial sabiendo que 200 cc de una disolución de dicha sosa que contiene 700 mg de la misma neutralizaron 150 cc de un ácido 0.1 N.

13.- Se disuelven en agua 20 gr de hidróxido de sodio y 40 gr de hidróxido de potasio puros y se diluye la solución exactamente hasta 500 ml. Calcule el volumen de disolución 0.25 M de ácido sulfúrico que se necesitarán para neutralizar 50 ml de la solución alcalina.

14.- Se desean neutralizar 200 cc de una muestra de HCl 0.15 N con 150 cc de una disolución de KOH preparada al efecto. Calcule la cantidad de álcali que tendrá que pesarse para preparar 500 cc de esta disolución, así como el pH de cada una de las disoluciones por separado.

15.– Escriba las disoluciones reguladoras que formaría usted con los siguientes compuestos:

Amoniaco

Acido benzoico

Acido propanoico

Acido fórmico

Acido acético

AUTOEVALUACIÓN TEMA 5

1.– Formule o nombre los compuestos siguientes:

Sulfito de sodio

Acido fosfórico

Sulfobenceno

Au₂O₃

(CH₃-CH₂)₃N

H₃O⁺

2.– Clasifique las siguientes sustancias según su enlace químico, escriba sus estructuras de Lewis e indique cuales tienen momento dipolar: *Fluoruro de hidrógeno, nitrógeno, cloruro sódico y agua*. El ejercicio no será calificado si no se dan respuestas razonadas y fundamentadas de forma clara y concisa.

3.– Defina calor de formación y calor de reacción. Si los calores de formación del amoniaco y del ácido clorhídrico son respectivamente 10900 y 21800 cal/mol y el calor de la reacción entre 1 mol de amoniaco y 1 mol de ácido clorhídrico para dar cloruro amónico es 42100 cal, calcule la entalpía de formación del cloruro amónico.

4.– Dada la siguiente reacción de equilibrio:

Dióxido de azufre + oxígeno à trióxido de azufre

y sabiendo que la entalpía de la reacción es 100 KJ, explique, razonándolo brevemente, en qué sentido se desplazará el equilibrio si:

Aumentamos la temperatura

Disminuimos la presión

Aumentamos la concentración de oxígeno

Disminuimos la concentración de anhídrido sulfúrico

5.– En un depósito de 100 litros de capacidad, a una temperatura de 400 °C, hay en equilibrio 3´55 moles de pentacloruro de fósforo, 0´46 moles de cloro y 0´46 moles de tricloruro de fósforo, todos en fase gaseosa. Calcule K_p, K_c y el grado de disociación del pentacloruro de fósforo.

6.– ¿Cuántos litros de dióxido de carbono gaseoso medidos a 700 mm de presión y a 22 °C de temperatura se pueden obtener atacando 130 gramos de caliza cuya riqueza en carbonato cálcico es del 95 % ,con ácido clorhídrico?

Masas atómicas: Cl = 35´5 ; H = 1 ; Ca = 40 ; C = 12

TEMA 6 : REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES O REACCIONES DE OXIDACIÓN–REDUCCIÓN (REDOX)

1.– CONCEPTO DE OXIDACIÓN–REDUCCIÓN

- **Oxidación:** Proceso en el cual un átomo o grupo atómico pierde electrones. Para que esto suceda es necesario que esos electrones los capte otra sustancia. A esa sustancia se le llama **oxidante** o **agente oxidante**.
- **Reducción:** Proceso en el cual un átomo o grupo atómico capta electrones. Para que ello suceda es necesario que otra sustancia ceda electrones. A esa sustancia se le llama **reductor** o **agente reductor**.

Los procesos de oxidación y reducción no se dan por separado y por tanto se habla de *reacciones de oxidación–reducción* o *reacciones redox*.

En estas reacciones hay una transferencia de electrones desde el reductor al oxidante. El oxidante, al captar electrones se reduce y el reductor al cederlos se oxida.

2.– NÚMEROS O ÍNDICES DE OXIDACIÓN

El nº de oxidación nos sirve para determinar cual es el oxidante y cual es el reductor.

Se define como el nº de cargas que que habría que asignar a cada átomo que forma parte de un compuesto si pasara al estado de ion.

Se siguen las siguientes reglas para asignar los números de oxidación:

- El nº de oxidación de cualquier elemento en estado atómico o molecular es cero
- El **oxígeno** siempre tiene de índice de oxidación **–2**, excepto en los *peróxidos* que tiene **–1**
- El **hidrógeno** tiene de índice de oxidación **+1** excepto en los *hidruros* que es **–1**
- Los **metales** tienen de índice de oxidación **su valencia positiva**
- El nº de oxidación de los **no metales** se calcula **por tanteo** teniendo en cuenta que la suma de los índices de oxidación de todos los átomos que forman un compuesto es cero.

3.– AJUSTE DE LAS REACCIONES REDOX POR EL MÉTODO DEL ION–ELECTRÓN

Es el método mas usado para ajustar estas reacciones. Se siguen los siguientes pasos si el medio es ácido:

1º) Se escriben las cargas ionicas correspondientes a la disociación de los **ácidos, bases y sales**. El resto de los compuestos no se disocian.

2º) Se escriben las semirreacciones ionicas de oxidación y de reducción con los iones que han cambiado **de**

forma o de carga.

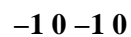
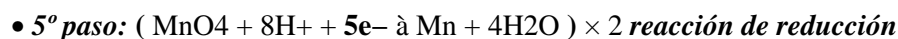
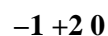
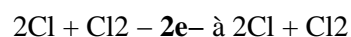
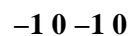
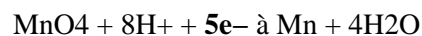
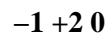
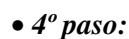
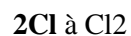
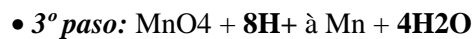
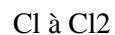
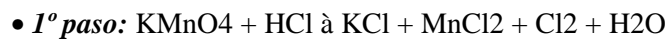
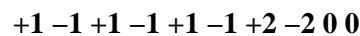
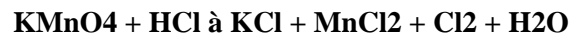
3°) Se ajustan las semirreacciones anteriores atómicamente. Para ello los oxígenos se ajustan en forma de agua y los hidrógenos como H⁺.

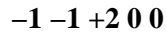
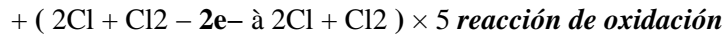
4°) Se ajustan las semirreacciones anteriores electrónicamente

5°) Se iguala el n° de electrones de las 2 semirreacciones. Para ello se multiplican dichas semirreacciones por los factores adecuados y después se suman.

6°) Se termina de ajustar la reacción por tanteo.

Vamos a ajustar por el método del ion-electrón la reacción siguiente:



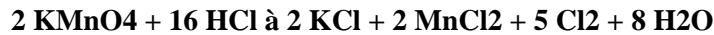


vienen del mismo

compuesto pero se pone la

la cantidad mayor

Ahora nos vamos a la reacción inicial y sustituimos:



AGENTE AGENTE

OXIDANTE. REDUCTOR.

Se reduce Se oxida

- **6º paso:** Se termina de ajustar por tanteo poniendo un **2** delante del cloruro de potasio

3.1.- Medio básico

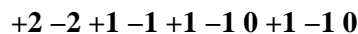
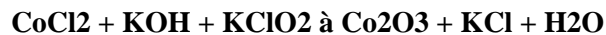
Para ajustar en este medio, se hace lo siguiente:

1º) Se siguen los mismos pasos que en el medio ácido hasta obtener la ecuación iónica global.

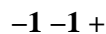
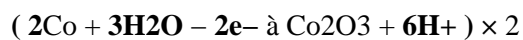
2º) En dicha ecuación aparecen H^+ que habrá que convertirlos en OH^- . Para ello se suman en los 2 miembros de la ecuación tantos OH^- como H^+ hay, y con ello se consigue que en uno de los 2 miembros de la ecuación se neutralicen los H^+ con los OH^- formando agua; con lo que en la ecuación ya sólo habrá OH^- .

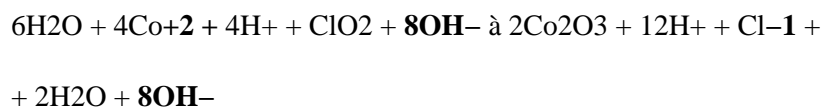
3º) Se trasladan los coeficientes obtenidos a la ecuación general y se termina de ajustar por tanteo.

A continuación un ejemplo de cómo se ajustan reacciones redox en medio básico:



- **1º paso:** $\text{CoCl}_2 + \text{KOH} + \text{KClO}_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- **2º paso:**





*No hace falta ajustarla por tanteo ya que nos ha salido directamente ajustada.

4.- EQUIVALENTE DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Las reacciones redox, como las ácido-base, se realizan equivalente a equivalente, es decir, un equivalente-gramo de oxidante reacciona con un equivalente-gramo de reductor.

Se denomina equivalente del oxidante al cociente entre la masa molecular de éste y el nº de electrones que gana en la reacción.

Igualmente, el equivalente del reductor será el cociente de su masa molecular entre el nº de electrones que pierde en la reacción.

5.- VOLUMETRÍAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Son procesos similares a las volumetrías ácido-base que hemos estudiado. En estas reacciones de redox se cumple que:

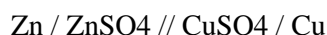
6.- PROCESOS ELECTROQUÍMICOS. PILAS VOLTAICAS

Los procesos electroquímicos son reacciones mediante las cuales se puede transformar energía química en eléctrica o viceversa.

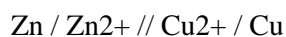
Las pilas son las que proporcionan energía eléctrica a partir de energía química. La más simple de ellas es la **pila Daniell**. Esta pila está formada por 2 disoluciones, una de sulfato cúprico y otra de sulfato de cinc, independientes que se ponen en contacto mediante un tabique poroso. En la disolución de sulfato de cobre se introduce una lámina de cobre que se denomina **electrodo**. De igual forma en la disolución de sulfato de cinc ponemos como electrodo otra lámina de cinc metálico. Cada uno de estos electrodos reciben el nombre de **ánodo** y **cátodo**. En el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción.

Los electrodos están unidos por un hilo conductor; por tanto:

Las pilas se representan por medio de una notación abreviada llamada **diagrama de pilas**. Para esta pila, el diagrama sería el siguiente:



O también de esta otra forma:



7.- POTENCIALES NORMALES

Es importante conocer la fuerza electromotriz (fem) de una pila. Y para ello tenemos que saber los potenciales de cada uno de los electrodos. Como no es posible medir el potencial producido por un solo electrodo se hace comparando éste con uno de referencia al que se le asigna arbitrariamente el valor cero.

El electrodo de referencia es el electrodo de hidrógeno. Consiste en un electrodo de platino rodeado de hidrógeno gas y sumergido en una disolución ácida de iones hidrógeno (H⁺)

El potencial de este electrodo de referencia se denomina **potencial normal de hidrogeno**, y tiene el valor cero.

Para hallar el potencial de cualquier electrodo, se construye una pila con él y con el electrodo de hidrógeno. Estos potenciales así hallados se denominan **potenciales normales o estándar** y están tabulados.

**En la página 154 del libro hay una tabla, la tabla 8.4, donde están los potenciales normales de reducción a 25°C y concentración 1M*

Para conocer el potencial o fuerza electromotriz (E°) de una pila utilizaremos la siguiente ecuación:

8.- ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS REDOX

Sabemos que una reacción es espontánea si el DG es mayor que cero.

El DG en un proceso redox viene dado por la ecuación:

Donde: n = n° de e⁻ transferidos en el proceso

E = potencial del proceso

F = cte de Faraday = 96500 Cul.

De esta ecuación se deduce que:

- Una reacción es espontánea si DG (-) y E (+).
- Una reacción es no espontánea si DG (+) y E (-)
- Una reacción estará en equilibrio cuando DG = E = 0

9.- ECUACIÓN DE NERNST

Esta ecuación permite conocer el potencial de una pila en cualquier condición:

Donde n = n° de electrones transferidos, [red] = concentración de la forma reducida y [oxd] =concentración de la forma oxidada.

10.- ELECTRÓLISIS

Al explicar los procesos electrolíticos vimos que podían ser de 2 tipos: los que transformaban energía química en energía eléctrica, que hemos estudiado en las pilas galvánicas, y los que producen energía química a partir de energía eléctrica, proceso que ocurre en las pilas electrolíticas.

En las pilas electrolíticas se produce la electrólisis, proceso en el que la reacción no es espontánea y se provoca mediante la aplicación de energía eléctrica que se incorpora a la pila a través de un circuito exterior.

Las electrólisis se efectúan aplicando un voltaje a un par de electrodos inertes sumergidos en la disolución. La reacción de electrólisis da lugar a la descomposición de un compuesto en sus elementos.

11.- LEYES DE FARADAY

1º) La cantidad de sustancia depositada al paso de una corriente eléctrica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad empleada. O lo que es lo mismo, al producto de la intensidad por el tiempo que está circulando.

2º) Para una determinada cantidad de electricidad, la cantidad de sustancia depositada es directamente proporcional a su equivalente-gramo.

Faraday comprobó experimentalmente que la cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente-gramo es igual a 96487 Culombios.

Uniendo las 2 leyes de Faraday se llega a la expresión:

Donde: m = masa en gr de la sustancia depositada

E_{q-gr} = equivalente-gramo de la sustancia

I = intensidad

t = tiempo que circula la corriente en segundos

PROBLEMAS TEMA 6

1.- Calcule los números de oxidación de todos los elementos en los siguientes compuestos:



2.- Halle el nº de oxidación del azufre en el ácido sulfúrico, el manganeso en el permanganato potásico y del carbono en el carbonato de sodio.

3.- Ajuste por el método del ion-electrón la reacción en negrita indicando cual es la semirreacción de oxidación y la de reducción, qué compuesto se oxida y cual se reduce, quién es el oxidante y quién el reductor:



4.- Ajuste por el método del ion-electrón la siguiente reacción química:



5.- Ajuste la reacción siguiente y calcule el nº de moles de yodato sódico necesario para preparar 2 litros de disolución 0'05 M:



6.- Ajuste por el método del ion-electrón las siguientes reacciones:



7.- En disoluciones ácidas, el ion $Cr_2O_7^{2-}$ oxida al ion Fe^{2+} , que pasa a Fe^{3+} , y él pasa a ion $Cr^{3+} + H_2O$. Se pide:

Formule y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción

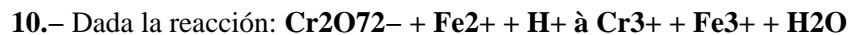
Formule la ecuación iónica global

Formule la reacción molecular correspondiente a la oxidación del $FeSO_4$ por el $K_2Cr_2O_7$ dando $Fe_2(SO_4)_3$, H_2O y $Cr_2(SO_4)_3$.

8.- Ajuste por el método ion-electrón, en el medio básico, esta reacción:



9.- ¿Cual sería el equivalente del dicromato potásico en medio ácido si pasa a Cr^{3+} ? ¿El dicromato es oxidante o reductor?

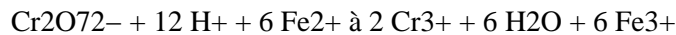


Cuales de las siguientes afirmaciones no son correctas y por qué:

El Fe^{2+} es el reductor y se oxida a Fe^{3+}

El ion cromato se reduce y pasa a $Cr^{3+} + 5e^-$

La reacción ajustada es:



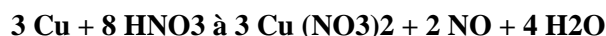
11.- Dada la reacción en negrita señale las respuestas correctas, siempre justificándolo razonadamente:

El cobre acepta electrones, sufriendo, por tanto, una reducción.

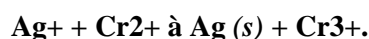
El nº de oxidación del nitrógeno en el ácido nítrico es 5.

El ácido es el reductor y el cobre el oxidante

El equivalente-gramo del ácido nítrico en esta reacción es igual a la tercera parte de la masa molecular del ácido.

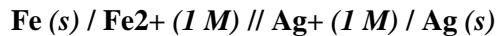


12.- Calcule el potencial normal de la pila cuya reacción es:



Con los potenciales normales de la tabla de potenciales.

13.– Halle el potencial de la siguiente pila usando los potenciales de la tabla anterior:



14.– El potencial normal $\text{Ag}^{+}/\text{Ag (s)}$ es 0'80 v. ¿Cuales de las siguientes especies químicas son capaces de oxidar a la plata?:

Cl_2 , Cu^{2+} , Br_2 , Fe^{3+}

15.– Dada la pila $\text{Fe (s) / Fe}^{2+} \text{ (1 M) // Ag (s) / Ag}^{+} \text{ (1 M)}$ y sabiendo que los potenciales $\text{Ag}^{+}/\text{Ag (s)}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe (s)}$ son 0'80 v y -0'44 v, respectivamente, diga si es cierto que:

En el cátodo se produce la oxidación del Ag^{+}

La fuerza electromotriz de la pila es 1'24 v

En el cátodo se produce la reacción

16.– Disponemos de 2 electrodos de cobre y plata sumergidos en una disolución 1 M de sus iones Cu^{2+} y Ag^{+} . Sabiendo que los potenciales de reducción $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}$ y $\text{Ag}^{+}/\text{Ag (s)}$ son 0'34 v y 0'80 v, respectivamente, diga si es cierto que:

La plata es el cátodo y el cobre el ánodo

El potencial de la pila es 0'46 v

El cobre es el cátodo y la plata el ánodo

17.– Calcule el potencial de la pila siguiente sabiendo que los potenciales Ag^{+}/Ag y Cd^{2+}/Cd son, respectivamente, 0'80 v y -0'39 v. Escriba la reacción completa que tendrá lugar en la pila.

18.– ¿Cual es el potencial normal de la pila formada por los pares Sn^{2+}/Sn y $\text{Br}_2/\text{Br}^{-}$?

19.– Elija:

Un agente oxidante capaz de oxidar al Cl^{-} a Cl_2 y el Fe^{2+} a Fe^{3+} .

b) Un agente reductor capaz de reducir el Mg^{2+} a Mg y el Pb^{2+} a Pb .

20.– Calcule el tiempo necesario para platear una cuchara de 20 cm^2 de área hasta un espesor de 10-4 m, con un baño plateado que contenga Ag (CN)^{-2} por el que pasa una corriente de 0'02 A. La densidad de la plata es 10'5 gr/cc.

21.– Se quiere platear una medalla de 3,35 cm^2 de superficie, por electrólisis de una disolución de nitrato de plata con una corriente de 2,5 amperios durante una hora y media. Hallar la cantidad de plata depositada.

22.– Una corriente de 8 amperios circula durante dos horas y veinte minutos a través de dos pilas electrolíticas que contienen sulfato de cobre y cloruro de aluminio respectivamente. Calcular qué cantidades de cobre y de aluminio se habrán depositado.

AUTOEVALUACIÓN TEMA 6

1.– Formule o nombre los compuestos siguientes:

Fosfato de aluminio

Peróxido de plata

p-Clorofenol

Sn F₂

K H

CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃

2.– a) Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos e iones: S²⁻, K⁺, P, Ar y Al.

b) ¿Cuales son isoelectrónicos? Indique las especies químicas que tienen electrones desapareados.

Números atómicos: S = 16 ; K = 19 ; P = 15 ; Ar = 18 ; Al = 13

3.– Justifique si las siguientes afirmaciones, referentes a la variación de entalpía de una reacción química son verdaderas o falsas:

Sólo se puede considerar si dicha reacción tiene lugar a volumen constante

Es independiente del número de etapas que tienen lugar en el proceso

Su valor absoluto es diferente según que el proceso se considere en un sentido o en el opuesto.

4.– Indique:

La geometría que predice el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia para las moléculas *BCl₃* y *H₂O*.

Tipo de hibridación del átomo central de cada una de ellas

Polaridad de las mismas.

5.– a) Calcule la pureza de una muestra de sodio metálico, sabiendo que cuando 4´98 gramos de la misma reaccionan con agua producen hidróxido de sodio y se desprenden 1´4 litros de hidrógeno medidos a 25 °C y 720 mmHg de presión.

b) Calcule la molaridad de la disolución de hidróxido resultante, si el volumen total de la misma es de 100 ml

Masas atómicas: H = 1 ; O = 16 ; Na = 23

6.– Se necesitan 2´95 ml de una disolución de permanganato potásico para oxidar, en medio ácido, a 12´5 ml de una disolución acuosa de Sn²⁺ de concentración 0´1 M. Si en estas condiciones el permanganato se reduce a Mn²⁺ y el Sn²⁺ se oxida a Sn⁴⁺:

Ajuste la reacción iónica por el método del ion–electrón.

Calcule los gramos de permanganato potásico contenidos en 1 litro.

Masas atómicas: O = 16 ; K = 39 ; Mn = 55

TEMA 7: REACCIONES DE PRECIPITACIÓN.

INICIACIÓN AL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS

1.– SOLUBILIDAD Y PRECIPITACIÓN

Se denomina *precipitado* a la fase sólida que aparece en el seno de una disolución. Y se denomina *solubilidad* de un soluto a la concentración del soluto en una disolución saturada.

Los factores que afectan a la solubilidad de una sustancia son:

- **Temperatura:** En general, un aumento de temperatura hace que la solubilidad aumente. Ello es debido a que para que una sustancia se disuelva, es necesario comunicar energía para romper enlaces. Cuanto mayor sea la T^a mayor será la energía y, por tanto, mayor nº de enlaces se romperán, por lo que hay mas disolución y como consecuencia la solubilidad es mayor.
- **Entropía:** Cuanto mayor sea la solubilidad de una sustancia, mayor es la entropía de la misma. Por ello, cuando agitamos una disolución, conseguimos que la sustancia se disuelva mejor ya que aumenta el grado de desorden y, por tanto, aumenta la entropía.
- **Tamaño de los iones:** En general, cuanto mayor sea el tamaño de los iones, mayor es la solubilidad, ya que al ser los iones mas grandes, están mas próximos entre sí, siendo la repulsión entre ellos mayor, con lo que se rompen mejor los enlaces y, por tanto se disuelven mas.
- **Densidad de la carga:** Es la relación entre la carga y el tamaño del ion. Si la densidad es grande, el tamaño del ion es pequeño y por tanto, la solubilidad es baja y viceversa. Es decir, la carga y el tamaño del ion son inversamente proporcionales:

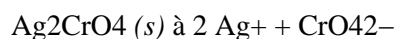
- **Naturaleza del disolvente:** Esta naturaleza se mide con la constante dieléctrica del disolvente. Si esta cte es alta, el disolvente es polar, con lo que atraerá a los iones del soluto, favoreciendo la solubilidad.

2.– PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Si disolvemos una sustancia poco soluble o insoluble en agua, enseguida llegaremos a saturar la disolución con pequeñas cantidades de sustancia. En esta saturación se alcanza un equilibrio. A la constante de ese equilibrio se le llama *cte del producto de solubilidad* y se representa por **K_s**.

Esta cte solo se puede aplicar en equilibrios ionicos de sustancias insolubles en disoluciones saturadas.

Consideremos el siguiente equilibrio donde una sal prácticamente insoluble se disocia en sus iones:



2s s

Donde: s = equivaldría a la concentración molar o molaridad. Se llama

Solubilidad

Para este caso, la expresión del producto de solubilidad sería esta:

Sustituyendo los datos de la reacción:

$$K_s = (2s)^2 s = 4s^2 s = 4s^3$$

De donde la solubilidad, sabiendo el valor de la cte de solubilidad K_s , tomaría el valor de:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Puede ocurrir que:

$K_s < [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$ Es que se ha sobrepasado el producto

de solubilidad, por tanto **hay precipitado**

$K_s > [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$ Todavía no se ha llegado al producto

de solubilidad con lo que podré seguir

disolviendo; por lo tanto habrá **disolución**

3.- EFECTO DEL ION COMÚN

Se produce este efecto cuando disolvemos una sal en una disolución que tiene iones de esa sal. En este caso la solubilidad disminuye, debido al efecto del ion común.

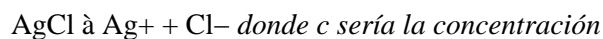
Tenemos, $AgCl$ en una disolución de H_2O :



$s \quad s$

$$K_s = [Ag^+] [Cl^-] = s s = s^2$$

Esto es lo que hemos hecho hasta ahora. Pero, ¿ y si lo disolvemos en una disolución que tenga un ion común a dicha sal ? Por ejemplo en una disolución de nitrato de plata ($AgNO_3$) donde el ion común sería la plata ya que se encuentra en la sal con la que estamos trabajando y en la disolución donde la vamos a disolver:



$s + c \quad s$ del ion común. Por tanto el valor

de la cte K_s sería:

$$K_s = [Ag^+] [Cl^-] = (s + c) s$$

Como s (solubilidad del ion plata de la sal) es muy pequeña frente a c (concentración de los iones plata de la disolución), se desprecia, quedando:

4.- DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS

A veces en un proceso, es necesaria la disolución de precipitados. Esto se puede conseguir:

Mediante el efecto salino que consiste en disolver en la disolución otras sustancias que no presenten el efecto del ion común, ya que esto hace que la solubilidad aumente puesto que hay interacciones entre todos los iones que hace que pueda disolverse mas cantidad de sal.

Por formación de un ácido o base débiles. Es decir, agregando al precipitado compuestos que formen un ácido o una base débil con alguno de los iones del precipitado, con lo que éste se disuelve.

Por formación de complejos, es decir, agregando sustancias que sean capaces de formar con el precipitado un complejo soluble.

5.- INICIACIÓN AL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS

Los complejos fueron estudiados por **Werner** en su teoría de la coordinación.

Según esta, un complejo está formado por un **cación central** alrededor del cual se sitúan iones negativos o moléculas neutras que reciben el nombre de **ligandos**.

El conjunto cación central–ligandos puede ser eléctricamente neutro, pero generalmente es un ion que recibe el nombre de **ion complejo**.

Este ion se neutraliza exteriormente con el adecuado n° de iones de signo contrario.

La unión cación central–ligandos es muy fuerte, siendo del tipo de enlace covalente dativo o coordinado en donde el cación central es el aceptor y los ligandos los dadores de electrones.

Cada cación central tiene un **índice o número de coordinación** característico que indica el n° de ligandos que le rodea.

Se puede definir una constante de equilibrio de formación del complejo que se denomina **constante de estabilidad**.

A la constante de descomposición del complejo se le denomina **constante de inestabilidad**.

Ambas ctes son inversas.

A continuación 2 ejemplos de complejos señalando las citadas partes y componentes de estos:

cación

central ligando

$K_4 [Co (NO_2)_6]$

Ion complejo Índice de coordinación

Catión central índice de coordinación: $2+4 = 6$

[Co (H₂O)₂ (NH₃)₄] Cl₃

ligandos

PROBLEMAS TEMA 7

1.– El producto de solubilidad del AgCl es $1.4 \cdot 10^{-4}$ a 100°C. Calcule la solubilidad del cloruro de plata en agua hirviendo.

2.– Si en 1 litro de agua a 25°C se disuelven $5.9 \cdot 10^{-3}$ gr de SrCO₃, ¿Cual es el producto de solubilidad del carbonato de estroncio?

3.– Supongamos que 10 ml de AgNO₃ 1 M se disuelven en agua del grifo. Si la concentración en cloruro de esta agua es aproximadamente 10^{-5} M, ¿se producirá precipitado?

Dato: $K_s \text{ AgCl} = 1.7 \cdot 10^{-10}$

4.– Calcule el producto de solubilidad del hidróxido de hierro (III) sabiendo que a 25°C 1 litro de agua disuelve 0.443 gr de este compuesto.

5.– Sabiendo que la solubilidad del Mg (OH)₂ a 18°C es $1.4 \cdot 10^{-2}$ gr/l, calcule:

El producto de solubilidad del Mg (OH)₂

El pH de la disolución.

6.– Calcule la solubilidad del fluoruro de calcio en gramos por litro, sabiendo que su producto de solubilidad es $4 \cdot 10^{-11}$.

7.– Si el producto de solubilidad del sulfato de bario es $1.5 \cdot 10^{-9}$, ¿Cuántos gramos de sulfato de bario se disolverían en 100 litros de agua?

8.– Sabiendo que el producto de solubilidad del Zn (OH)₂ es $2.2 \cdot 10^{-17}$, calcule:

La solubilidad del hidróxido de cinc en gr/l.

El pH de la disolución saturada del mismo.

9.– La solubilidad del yoduro de plomo en agua a 25°C es igual a 0.688 gr/l. Calcule su solubilidad en una disolución de yoduro de potasio.

10.– Para obtener una disolución saturada de hidróxido de magnesio a 25°C disolvemos $1.68 \cdot 10^{-4}$ gr de este compuesto en agua hasta un volumen de 20 cc de disolución. Determine:

La solubilidad del hidróxido de magnesio en agua.

El producto de solubilidad del mismo.

11.– El producto de solubilidad del PbBr₂ es $8 \cdot 10^{-6}$ a 25°C. Calcule la solubilidad del bromuro plumboso en :

una disolución 3 M de bromuro sódico

una disolución 0.3 M de nitrato de plomo (II)

12.– Halle la concentración de iones OH^- necesaria para que se inicie la precipitación de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} en disoluciones 0.2 N de sus cloruros respectivos.

Datos: $K_s \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.35 \cdot 10^{-11}$

$K_s \text{Al}(\text{OH})_3 = 1.1 \cdot 10^{-15}$

13.– Indique la carga de los complejos de Co^{3+} que tienen por ligandos:

3 moléculas de amoníaco y 3 de iones cloruro.

1 molécula de amoníaco y 5 de iones nitrito.

3 moléculas de agua y 3 de amoníaco.

AUTOEVALUACIÓN TEMA 7

1.– Formule los siguientes compuestos:

Oxido de magnesio

Bromato de hierro (III)

Sulfuro de hidrógeno

Acido sulfuroso

Hidróxido de aluminio

Etino

2.– Dados los átomos 199 A y 5626 B, indique:

Cuántos protones y neutrones tienen sus núcleos

Número atómico y configuración electrónica

Un isótopo de cada uno de ellos.

3.– Defina pH y pOH e indique cómo están relacionados estos parámetros.

4.– El cobre elemental reacciona con el ácido nítrico y se produce nitrato de cobre (II), óxido de nitrógeno (II) y agua.

Ajuste la reacción molecular (basándose en el método del ion– electrón)

Indique la especie oxidante y la especie reductora.

Indique cómo calcularía el peso equivalente del oxidante y del reductor.

5.– El producto de solubilidad del bromuro de plata, a 25°C es $7.7 \cdot 10^{-13}$. Calcúlese:

La solubilidad del bromuro de plata en g·l⁻¹.

La solubilidad del bromuro de plata en g·l⁻¹ en una disolución 0.1 M en bromuro de sodio.

Masas atómicas: Ag = 107.87 ; Br = 79.90

6.– Calcúlese el pH y el porcentaje de disociación en una disolución 0.02 M de HCN, cuya constante de disociación es $K_a = 4.9 \cdot 10^{-10}$.

TEMA 8: INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA

1.– INTRODUCCIÓN

La química orgánica es la química de los compuestos del carbono. El gran número de compuestos de carbono que existen es debido a:

Posición del carbono en el sistema periódico, lo que le permite combinarse tanto con elementos electronegativos como electropositivos.

Posibilidad que tiene el carbono de unirse consigo mismo formando cadenas carbonadas más o menos largas. Cuando el C se une consigo mismo lo hace mediante enlace covalente, pudiendo este enlace ser *sencillo*, *doble* o *triple*. Cuando la unión entre átomos de C es mediante enlace covalente sencillo, el carbono presenta *hibridación sp³*. El C tiene, así, 4 enlaces híbridos sp³ y disposición *tetraédrica*, es decir, los 4 orbitales híbridos forman ángulos de 109° 28'. En cambio, si la unión entre carbonos es mediante un enlace covalente doble, los átomos de C presentan *hibridación sp²*, los 3 orbitales híbridos forman entre sí ángulos de 120° y, por tanto, la *distribución es plana, triangular*. Si la unión entre carbonos es mediante un enlace covalente triple, los átomos de carbono presentan *hibridación sp*. Los 2 orbitales híbridos sp forman entre sí ángulos de 180°, por lo que la *distribución es lineal*.

Las cadenas carbonadas pueden ser abiertas o cerradas formando ciclos. En estas cadenas existen distintos tipos de átomos de C que se diferencian en la posición que ocupan en la cadena. Así:

Carbono primario: cuando está unido a un solo átomo de carbono

Carbono secundario: cuando está unido a 2 átomos de carbono

Carbono terciario: cuando está unido a 3 átomos de carbono

Carbono cuaternario: cuando está unido a 4 átomos de carbono

2.– GRUPOS FUNCIONALES Y SERIES HOMÓLOGAS

Un grupo funcional es un conjunto de átomos cuya presencia en una molécula le confiere a ésta unas propiedades químicas características.

En la página siguiente podremos ver mediante una tabla los grupos funcionales más importantes:

FAMILIA	GRUPO FUNCIONAL	EJEMPLO
---------	-----------------	---------

Alcanos	R – C – C – R	CH ₃ –CH ₃ <i>Etano</i>
Alquenos	R – C = C – R	CH ₂ = CH ₂ <i>Eteno</i>
Alquinos	R– C ° C –R	CH ° CH <i>Etino</i>
Anillo aromático		<i>Benceno</i>
Haluros de alquilo	R – X (<i>X = halógeno</i>)	CH ₃ –Cl <i>Clorometano</i>
Alcoholes	R – OH	CH ₃ –CH ₂ OH <i>Etanol</i>
Eteres	R – O – R	CH ₃ –O–CH ₂ –CH ₃ <i>Metoxietano</i>
Aminas primarias	R – NH ₂	CH ₃ –NH ₂ <i>Metilamina</i>
Aminas secundaria	R – NH – R	CH ₃ –NH–CH ₃ <i>Dimetilamina</i>
Aminas terciaras	R – N – R R	CH ₃ = N – CH ₃ <i>Trimetilamina</i>
Aldehídos	R– CHO	CH ₃ –CHO <i>Etanal</i>
Cetonas	R – CO– R	CH ₃ –CO–CH ₃ <i>Propanona</i>
Acidos	R – COOH	CH ₃ –COOH <i>Acido etanoico</i>
Esteres	R – COO – R	CH ₃ –COO–CH ₃ <i>Etanoato de metilo</i>
Amidas	R – CO – NH ₂	CH ₃ –CO–NH ₂ <i>Etanoamida</i>
Haluros de Acilo	R–CO –X (<i>X=halógeno</i>)	CH ₃ –CO–Cl <i>Cloruro de acetilo</i>
Nitrilos	R – C ° N	CH ₃ –CN <i>Etanonitrilo</i>

Una serie homóloga es una familia de compuestos con el mismo grupo funcional en la que un compuesto se diferencia del anterior en un grupo metileno (CH₂), por lo tanto los miembros de una serie homóloga tienen un comportamiento químico similar.

3.- CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS

La isomería es un fenómeno que consiste en que 2 o más compuestos que tienen la misma fórmula empírica, tienen distintas estructuras moleculares lo que hacen que tengan distintas propiedades físicas y químicas.

Es decir, son sustancias distintas que tienen la misma fórmula molecular. Por ejemplo:



etil, metil, éter

Existen varios tipos de isomería cuya clasificación es la siguiente:

De cadena

ESTRUCTURAL De posición

De función

ISOMERÍA

Geométrica o *cis-trans*

ESTEREOISOMERÍA Óptica

3.1.– Isomería de cadena

Los isómeros se diferencian en la distinta posición de los átomos de carbono que forman la cadena. Así, por ejemplo:



C₄ H₁₀



3.2.– Isomería de posición

Los isómeros tienen la misma cadena carbonada, pero se diferencian en la posición del grupo funcional. Por ejemplo:



C₅ H₁₂ O OH



3.3.– Isomería de función

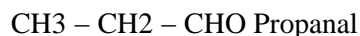
Los isómeros tienen grupo funcionales distintos:



C₃ H₈ O



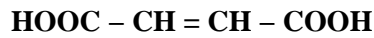
C₃ H₆ O



3.4.– Isomería geométrica o *cis-trans*

La presentan los compuestos que tienen dobles enlaces en su molécula y es debido a la falta de giro o a la rigidez del doble enlace:

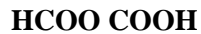
Así, por ejemplo, el *ácido butenodioico* presenta 2 formas isómeras:



1º) Los grupos más pesados están al mismo lado del plano del doble enlace. Esta sería la forma **CIS**.

H H

C = C Plano del doble enlace



2º) Cuando los grupos pesados están cada uno a un lado del plano del doble enlace, se forma la forma **TRANS**

H COOH

C = C Plano del doble enlace



3.5.– Isomería óptica

Se presenta en aquellas moléculas que tienen algún carbono asimétrico. El carbono asimétrico es aquel que tiene saturadas sus 4 valencias con radicales distintos. Por ejemplo *Acido 2-hidroxipropanoico*:

*



OH No es asimétrico

Ya que está unido

No es asimétrico, 3 de SI es asimétrico (*) ya a 3 cosas y no a 4

ellos son iguales, los que está unido a 4 cosas

hidrógenos. distintas.

Sus isómeros son debidos a la distinta posición espacial de los sustituyentes del carbono asimétrico. Los 2 isómeros ópticos guardan entre sí una relación especular, son el objeto y su imagen en un espejo.

Los isómeros ópticos tienen las mismas propiedades físicas y químicas diferenciándose tan sólo en su comportamiento frente a la luz polarizada, es decir, en su actividad óptica.

Uno de los isómeros desvía el plano de la luz polarizada hacia la derecha denominándose **dextrógiro** o **forma dextro** (+) y el otro se denomina **levógiro** o **forma levo** (-). Por ejemplo, el *ácido láctico* (2 *hidroxipropanoico*):

H H



espejo

4.- LAS REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

La mayoría de las reacciones existentes en química orgánica pueden agruparse en unos tipos determinados.

En estas reacciones se produce la rotura de unos enlaces en las sustancias reaccionantes y la formación de nuevos enlaces en los productos de la reacción.

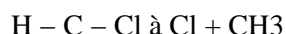
En química orgánica el enlace más frecuente es el covalente. La rotura de dicho enlace puede producirse de 2 formas:

4.1.- Ruptura heteropolar o heterolítica

Se produce entre átomos de distinta electronegatividad, es decir, cuando el enlace covalente está polarizado.

Como uno de los átomos que comparte el par electrónico es más electronegativo que el otro, captura el par electrónico del enlace quedando, por tanto, dicho átomo cargado negativamente y dejando al otro átomo cargado positivamente. Este grupo cargado positivamente se denomina **reactivo electrófilo** y el cargado negativamente es el **reactivo nucleófilo**.

Por ejemplo, el *Clorometano (cloroformo)*:

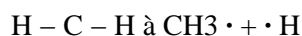


Reactivo Reactivo

H nucleófilo electrófilo

4.2.- Ruptura homopolar u homolítica

Se da en aquellos compuestos que presentan enlaces muy poco polarizados. Cada uno de los electrones que forma el enlace se agrega a cada uno de los grupos que se forma al romperse el enlace quedando, por tanto, ambos grupos sin carga eléctrica. A estos grupos se le denominan **radicales libres** y tienen gran tendencia a unirse entre sí para completar su octeto y estabilizarse; son por tanto muy reactivos. Por ejemplo el *metano*:



H Radicales libres sin carga

5.- TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

5.1.– Reacciones de eliminación

En ellas una sola molécula orgánica sufre la pérdida de 1 molécula pequeña. La pérdida es intramolecular (dentro de la molécula) y se origina una molécula con enlace múltiple (enlaces dobles o triples). Por ejemplo la *deshidratación de alcoholes*:

2-propanol Propeno



OH H

2 valencias libres, los

electrones saltan y originan

el doble enlace.

5.2.– Reacciones de adición

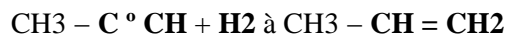
Son las inversas a las de eliminación. Son típicas de las moléculas insaturadas (con dobles o triples enlaces).

En estas reacciones la molécula insaturada reaccionante adiciona átomos o grupos atómicos obteniéndose moléculas más saturadas. Por ejemplo:



Cl Cl

Propeno 1,2-dicloropropano



Propino Propeno



Propeno Propano

Cuando una molécula insaturada adiciona compuestos que se rompen heteropolarmente, el H se adicionará siempre al carbono más hidrogenado. A esto se le llama **adición MARKOWNICOFF**.

Ello es debido a que el carbono que tiene más hidrógenos atrae hacia sí con más fuerza a los electrones del enlace múltiple con lo que sobre él aparece una carga parcial negativa y sobre el otro una carga parcial positiva:

d+ d – d+ d–

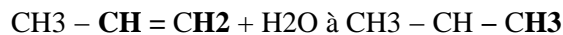


Cl

Propeno Acido 2-cloropropano

Clorhídrico

d+ d -



-

d+ d- **OH**

H + OH

Propeno agua 2-propanol

5.3.- Reacciones de sustitución o desplazamiento

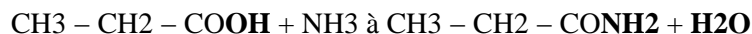
Son reacciones en las que un átomo o grupo atómico de la sustancia reaccionante es sustituido por otro átomo o grupo atómico.

Un tipo de estas reacciones es la *esterificación de ácidos con alcoholes*. En ellas se sustituye el hidrógeno del ácido por el radical del alcohol obteniéndose el *éster* correspondiente y *agua*.



Acido propanoico etanol Propanoato de etilo agua

Otro caso típico de este tipo de reacciones es la reacción entre un *ácido* y el *amoníaco* para formar la *amida* correspondiente:



NH₂ + H

Acido propanoico amoníaco Propanamida agua

Otro caso típico es la halogenación de hidrocarburos:

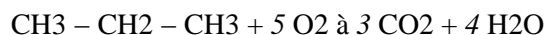


Propano cloro cloropropano cloruro de

gaseoso hidrógeno

5.4.- Reacciones de combustión

En presencia de oxígeno, los compuestos orgánicos se combustonan dando CO₂ y agua. Por ejemplo la combustión del *propano*:



5.5.– Reacciones de oxidación–reducción

Estas reacciones acompañan a los tipos anteriores. Un ejemplo clásico es la *oxidación de alcoholes*, que conducen a un *ácido*:

Oxidación

ALCOHOL ACIDO

Pero el proceso de oxidación tiene una etapa intermedia, es decir, antes de convertirse el alcohol en ácido se convierte primero en un aldehído o una cetona según si el alcohol es primario o secundario.

Oxidación ALDEHIDO Oxidación

ALCOHOL O ACIDO

CETONA

También puede darse el proceso inverso: el ácido se reduce y se obtiene el aldehído o la cetona y si se sigue reduciendo, obtendremos al final el alcohol:

Reducción ALDEHIDO Reducción

ACIDO O ALCOHOL

CETONA

PROBLEMAS TEMA 8

1.– Indique si en la siguiente cadena carbonada existen átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, especificando cuáles son estos átomos:

CH₃ CH₃

CH₃ – CH₂ – CH – C – CH₃

CH₃

2.– Nombre el siguiente compuesto:

H₂N – CH₂ – HC = CH – CHO

3.– Nombre el siguiente compuesto:

CH₃ – CO – CH₂ – CO – NH₂

4.– Nombre el siguiente compuesto:

H₃C – CHOH – COOH

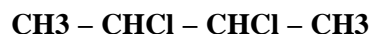
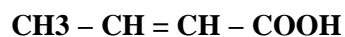
5.– Escriba los isómeros de fórmula molecular *C₅ H₁₂*

6.- Indique cuales son los isómeros del *ácido cloropropanoico*.

7.- Escriba los isómeros de fórmula molecular $C_4H_8O_2$

8.- Dibuje los isómeros *cis-trans* del *3-metil-3-hepteno*.

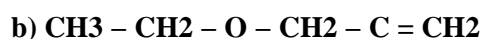
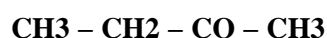
9.- De los siguientes compuestos, diga cuales de ellos presentan isómeros *cis-trans*. Escriba los isómeros de los que la presenten.



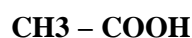
10.- Escriba todos los isómeros de fórmula $C_5H_{12}O$ y agrúpelos por el tipo de isomería estructural que presenten.

11.- Diga razonadamente si el *ácido bromoetanoico* tiene isómeros ópticos.

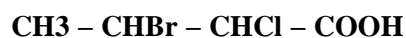
12.- Indique cada grupo funcional en las siguientes moléculas:



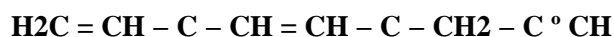
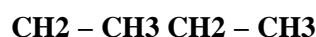
13.- En los siguientes compuestos indique qué tipo de hibridación presentan los carbonos:



14.- De los siguientes compuestos, diga cuales son ópticamente activos:



15.- En el siguiente compuesto, indique cuales son los carbonos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios:



CH₃ CH₂ – CH – CH₃

CH₃

AUTOEVALUACIÓN TEMA 8

1.– Formule o nombre los compuestos siguientes:

Sulfuro de potasio

Oxido de manganeso (IV)

Dietilamina

Ca H₂

Cd (BrO₃)₂

CH₃–CH₂–COOH

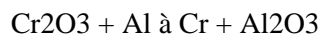
2.– Compare los metales y los no metales con respecto a :

Energías de ionización

Afinidades electrónicas

Electronegatividad

3.– Para la reacción siguiente:

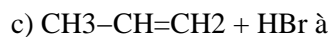
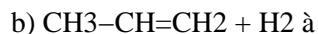
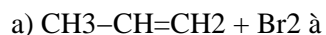


Indique el número de oxidación de cada átomo.

Identifique el agente oxidante.

Ajuste la reacción por el método del ion–electrón e indique cual es la semirreacción de oxidación y cual es la de reducción.

4.– Complete las siguientes reacciones:



5.– a) Calcule la solubilidad del cloruro de plata y del cromato de plata en agua.

b) Si a una disolución que tiene una concentración 0´01 M en ion Cl⁻ y 0´005 M en ion CrO₄²⁻ se le añade nitrato de plata, justifique cual es el compuesto que precipita primero.

Datos: $K_s(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12}$

6.- Un compuesto gaseoso está formado por un 22,4 % de boro y el resto de flúor.

Calcule su fórmula empírica

Diga cual es su fórmula molecular, si 0,201 gramos de este gas ocupan 0,054 litros, medidos a 27°C y 710 mmHg de presión.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; Masas atómicas: B = 11 ; F = 19

TEMA 9 : HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos están formados sólo por carbono e hidrógeno. Pueden clasificarse de la siguiente manera:

Saturados: *alcanos* (C – C)

CADENA ABIERTA *alquenos* (C = C)

Insaturados

alquinos (C ° C)

HIDROCARBUROS

cicloalcanos

Alicíclicos *cicloalquenos*

cicloalquinos

CADENA CERRADA

Aromáticos: *Benceno* y sus

Derivados

1.- CADENA ABIERTA

1.1.- Saturados

ALCANOS: Llamados también *parafinas*.

Son hidrocarburos de cadena abierta y con enlaces sencillos.

En sus moléculas existen solamente enlaces **C – C** y **C – H** .

Su fórmula general es **C_n H_{2n + 2}**.

Los átomos de C presentan hibridación *sp³*.

Estos compuestos presentan *isomería de cadena* cuando en la cadena existen 4 o más átomos de C.

Con respecto a las propiedades químicas, los alcanos reaccionan fundamentalmente por *sustitución*: por ejemplo sustituyendo el H por un halógeno, etc.

También reaccionan por *combustión* obteniéndose $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

ALQUENOS: Se llaman también *olefinas*.

Son hidrocarburos de cadena abierta con al menos un enlace doble entre carbonos.

La fórmula general es **$\text{C}_n \text{H}_{2n}$** .

Los átomos de C con doble enlace presentan hibridación *sp²*

Pueden presentar *isomerías de cadena, de posición y geométrica o cis-trans*.

En relación con las propiedades químicas, reaccionan fundamentalmente *por adición*, adicionando H_2 , halógenos, agua, etc. También reaccionan, como todos los compuestos orgánicos *por combustión* dando $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

ALQUINOS: Son hidrocarburos de cadena abierta con al menos un triple enlace entre C.

Su fórmula general es **$\text{C}_n \text{H}_{2n - 2}$**

Los C unidos mediante triple enlace presentan hibridación *sp*

Pueden presentar *isomería de cadena y de posición*.

Con respecto a las propiedades químicas, reaccionan fundamentalmente *por adición* de H_2 , Cl_2 , H_2O , HCl , etc; y también pueden reaccionar *por combustión* dando $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2.- CADENA CERRADA

2.1.- Alicíclicos

Vienen a ser iguales que los alcanos, alquenos y alquinos pero con la cadena cerrada.

2.2.- Aromáticos

Esta serie está constituida por el *benceno y sus derivados*.

El benceno es un compuesto de fórmula molecular **$\text{C}_6 \text{H}_6$** . La molécula es simétrica. Los átomos de C ocupan los vértices de un hexágono regular y cada hidrógeno está unido a un C.

La longitud de los enlaces C – C es intermedia entre la de un enlace sencillo y la de un enlace doble. Por tanto los C presentan hibridación *sp²* y la estructura de la molécula sería:

Con respecto a las propiedades químicas, las principales reacciones de estos hidrocarburos son las de *sustitución* y dentro de ellas :

2.2.1.- Halogenación

Consiste en hacer reaccionar el benceno con un halógeno de manera que uno de los cloros entre en el benceno

ocupando el lugar de un H, y éste salga del benceno para unirse al cloro restante formando el cloruro de hidrógeno:

Cl

+ **Cl₂** → + **HCl**

benceno cloro clorobenceno ácido

(gas) clorhídrico

2.2.2. – Nitración

Consiste en hacer reaccionar el benceno con el ácido nítrico. El ácido nítrico podemos descomponerlo en grupo hidróxido (OH) + grupo nitro (NO₂). ¿Qué ocurrirá ahora? El grupo nitro es el que penetra en el benceno haciendo saltar un H, ocupando así su lugar. Este H va a unirse al grupo (OH) que nos quedaba formando agua:

OH + NO₂ NO₂

+ **HNO₃** → + **H₂O**

benceno ácido nítrico nitrobenceno agua

2.2.3. – Sulfonación

Consiste en hacer reaccionar el benceno con ácido sulfúrico. Al igual que en caso anterior, el ácido sulfúrico podemos descomponerlo en grupo hidróxido (OH) + grupo sulfo (HSO₃). El grupo sulfo va a ser quien entre en el benceno ocupando el lugar de un H, que, como consecuencia, saldrá del benceno para unirse al grupo OH para formar agua.

OH + HSO₃ HSO₃

+ **H₂SO₄** → + **H₂O**

Benceno ácido sulfobenceno agua

Sulfúrico

2.2.4. – Alquilación

Consiste en hacer reaccionar el benceno con un derivado halogenado, de forma que el radical del halógeno penetre en el benceno ocupando el lugar y sustituyendo a un H que se unirá al halógeno para formar el ácido correspondiente:

CH₂ – CH₃

+ **CH₃ – CH₂ – Cl** → + **HCl**

Benceno cloroetano etil–benceno ácido

Clorhídrico

Estos hidrocarburos también reaccionan por adición. Pueden adicionar halógenos, H, etc. Por ejemplo:

CH₂

+ 3 H₂ → CH₂ CH₂

Ciclohexano

CH₂ CH₂

CH₂

Y también reaccionan por combustión dando, como siempre, CO₂ y H₂O.

3.- ORIENTACIÓN DE LOS SUSTITUYENTES

Cuando ya se ha introducido un átomo en el anillo bencénico, la entrada de un segundo átomo o grupo atómico se hace en lugares que dependen de la naturaleza del primero.

Según cómo orienten los sustituyentes, se clasifican en *sustituyentes de 1ª clase o activantes* y *sustituyentes de 2ª clase o desactivantes*.

Son sustancias o sustituyentes de 1ª clase o activantes aquellos que ceden electrones al anillo bencénico y orientan la entrada del otro sustituyente hacia las posiciones **ORTO** y **PARA**. Estos grupos son los R

(radicales orgánicos), C₆H₅ (fenil), OH, , amina primaria.

Y son sustituyentes de 2ª clase o desactivantes los que atraen a los electrones del anillo bencénico y orientan la entrada del otro sustituyente hacia posiciones **META**. Estos son los grupos nitro (NO₂), sulfo (HSO₃), ácido, aldehído, nitró, ester, amida.

El flúor, cloro y bromo son desactivantes; sin embargo, orientan al segundo sustituyente hacia las posiciones orto y para.

Ejemplos:

OH

Cl + HCl

OH *Ortocloro-fenol*

+ Cl₂

OH

+ HCl

Cl

Paracloro-fenol

NO₂ NO₂

+ HNO₃ → + H₂O

NO₂

Metadinitrobenzeno

PROBLEMAS TEMA 9:

1.- Indique si las siguientes reacciones son de adición, eliminación o sustitución:

NO₂

a) + HNO₃ → + H₂O

b) H₃C – CH = CH₂ + Cl₂ → H₃C – CHCl – CH₂ – Cl

c) H₃C – CH = CH – Br + OH⁻ → H₃C – C^oCH + H₂O + Br⁻

2.- Explique razonadamente el tipo de rupturas que se pueden producir en los siguientes enlaces covalentes:

Cl – Cl

C – Br

C – H

3.- ¿A qué tipo de reacción pertenece la deshidratación de alcoholes?

4.- Indique si las siguientes reacciones son de adición, sustitución o eliminación:

a) H₃C – CH₂ – Br + NaOH → H₃C – CH₂OH + NaBr

b) H₃C – CH = CH₂ + HCl → H₃C – CH – CH₃

Cl

Br

c) H₃C – CH₂ – CH – CH₃ + NaOH → H₃C – CH = CH – CH₃ + H₂O + NaBr

5.- Indique la fórmula semidesarrollada y nombre los isómeros de fórmula molecular C₄H₈.

6.- Complete las siguientes reacciones indicando el nombre de los compuestos que se obtienen:

a) CH₃ – CH = CH₂ + Cl₂ →

b) CH₃ – CH = CH – CH₃ + HBr →

c) CH₃ – CH = CH₂ + HBr →

peróxidos

7.– Escriba la estructura y el nombre de los productos esperados para la reacción del 2–*butino* con los reactivos siguientes:

H₂O

H₂

2 moles de Br₂

2 moles de HBr

Na

8.– Las reacciones típicas de los alquinos son las de ...

9.– ¿Qué tipo de hibridación presentan los átomos de carbono del 1,4–*pentadieno*?

10.– Indique con una flecha las posiciones favorecidas en la sustitución electrófila del:

Nitrobenceno

Clorobenceno

Acido bencenosulfónico

Metilbenceno (tolueno)

11.– Indique los productos que se obtienen en las siguientes reacciones:

Benceno + ácido sulfúrico

Eteno + hidrógeno en presencia de paladio

1–buteno + agua en medio ácido

Reacción de combustión del propano

12.– Un compuesto orgánico tiene un 60% de carbono y un 13% de hidrógeno y su peso molecular es 60. Determine su fórmula empírica y su fórmula molecular. ¿Qué compuestos responden a esta fórmula?

13.– Por deshidratación del 1–butanol con ácido sulfúrico se obtiene 1–buteno. ¿Qué volumen de 1–buteno en condiciones normales se obtiene con 10 gr de 1–butanol del 80%?

AUTOEVALUACION TEMA 9

1.– Formule o nombre los compuestos siguientes:

Dihidrogenofosfato de sodio

Acido cloroso

Bromobenceno

Na₂O₂

Cd(OH)₂

CH₃-CH₂-CHCl-CH₂-CH₃

2.- ¿Dónde existe mayor número de átomos?

En 0'5 moles de agua

En 67'2 litros de helio (en condiciones normales)

En 4 gramos de hidrógeno

3.- Dadas las configuraciones electrónicas correspondientes a los átomos neutros siguientes:

1s² 2s² p²

1s² 2s² p⁵

1s² 2s² p⁶

1s² 2s² p⁶ 3s¹

Indique razonadamente:

Grupo y periodo de la tabla periódica a que pertenece cada elemento.

El elemento que posee la mayor energía de ionización y el de menor.

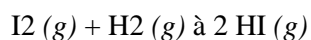
El elemento que tiene mayor radio atómico y el de menor.

4.- La fórmula molecular C₂H₄O₂, engloba varias estructuras, pero solo dos no son alcoholes.

Escriba las dos estructuras que no son alcoholes.

¿Tendrá alguna de las dos actividad óptica? Razone, brevemente, la respuesta.

5.- En un recipiente se introducen 2'94 moles de yodo y 8'1 moles de hidrógeno, estableciéndose el equilibrio:



Formándose 5'60 moles de yoduro de hidrógeno.

Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción

¿Cuánto yoduro de hidrógeno se formará si se añade un mol de yodo al equilibrio anterior a la misma temperatura?

6.- a) ¿Cuántos ml de disolución de ácido clorhídrico 0'1 M se necesitan para preparar 200 ml de una disolución de $\text{pH} = 4$?

b) ¿Cual sería el pH si a la disolución de $\text{pH} = 4$ se le añaden 100 ml de una disolución de hidróxido de sodio 0'001 M?