

BLOQUE 1

CUESTIÓN 1-A.- Considera los elementos con números atómicos 4, 11, 17 y 33. Razona y justifica cada uno de los siguientes apartados:

- Escribe la configuración electrónica, señalando los electrones de la capa de valencia.**
- Indica a qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento y si es o no metal.**
- Ordena de menor a mayor los elementos según su electronegatividad.**
- ¿Qué estado de oxidación será el más frecuente para cada elemento?**

Solución:

a) Por ser los átomos de los elementos eléctricamente neutros, su número de protones del núcleo Z es también el número de electrones de su corteza, por lo que las configuraciones electrónicas de estos elementos son:

$Z = 4$: $1s^2 2s^2$; los electrones de la capa de valencia son los que se encuentran en el último nivel de la corteza electrónica, los que el átomo puede perder o ganar para conseguir la configuración electrónica del gas noble más próximo. En este caso, los electrones de valencia son los 2 electrones $2s$.

$Z = 11$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; siendo el electrón de la capa de valencia el $3s$.

$Z = 17$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; siendo sus electrones de la capa de valencia los 7 electrones $3s 3p$.

$Z = 33$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; con los 5 electrones $4s 4p$ en la capa de valencia.

b) El grupo del sistema periódico al que pertenece cada elemento se determina por los orbitales que constituyen la capa de valencia. Si el elemento posee un electrón en el orbital ns pertenece al grupo uno; si contiene en dicho orbital dos electrones pertenece al grupo 2; si los orbital que se están llenando son los cinco $(n-1)d$, el elemento puede pertenecer a uno de los grupos 3 al 12 según sea el número de electrones que posea en dicho orbital (1 a 10); y finalmente, si los orbitales que se están completando son los tres np , el elemento puede pertenecer a uno de los grupos 13 al 18 según sea el número de electrones en ese orbital (1 a 6). Es decir, grupo al que pertenece el elemento: grupos (1 o 2) = número de electrones ns ; grupos (3 a 12) = $[2 + \text{número de electrones } (n-1)d]$; y grupos (13 a 18) = $12 + \text{número de electrones } np$. Luego, el elemento de $Z = 4$ pertenece al grupo 2 (2 electrones en el orbital $2s$); el de $Z = 11$ al grupo 1 (1 electrón en el orbital $3s$); el de $Z = 17$ al grupo 17 ($12 + 5$ electrones $3p$); y el de $Z = 33$ al grupo 15 ($12 + 3$ electrones $4p$).

En el sistema periódico los metales se encuentra situados en la parte izquierda y central de la tabla, los situados desde el grupo 1 hasta el grupo 12, avanzando un lugar hacia la derecha a medida que se pasa al siguiente período, por lo que, sólo los elementos de $Z = 4$ y $Z = 11$ son metales.

c) La electronegatividad es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha y disminuye al bajar en un grupo. Generalmente, los metales son los que poseen una menor electronegatividad y los no metales son los más electronegativos, luego, el elemento de $Z = 11$ es el menos electronegativo, el de $Z = 4$ es algo más electronegativo, le sigue el de $Z = 33$ con un poco más de electronegatividad y, el más electronegativo es el de $Z = 17$; es decir, el orden en el que aumenta la electronegatividad de los elementos es: electronegatividad creciente ($Z = 11 < Z = 4 < Z = 33 < Z = 17$).

d) Estado de oxidación de un átomo, en un compuesto, es el número de electrones que ha ganado o perdido respecto del átomo neutro. Si el compuesto es covalente, el par de electrones de cada uno de los enlaces se asigna al átomo del elemento más electronegativo. Luego, los elementos de $Z = 4$ y $Z = 11$, elementos alcalinotérreo y alcalino, respectivamente, poseen un estado de oxidación, en sus compuestos iónicos, $+2$ y $+1$ por ceder 2 electrones el primero y 1 electrón el segundo. Por el contrario, el estado de oxidación más frecuente del elemento de $Z = 17$ es -1 por ganar sus átomos en los compuestos iónicos un electrón; mientras que el elemento de $Z = 33$ posee un estado de oxidación -3 es el más frecuente.

BLOQUE 2.

PROBLEMA 2 B.- En la combustión de 9,2 g de etanol, C_2H_6O (l), a $25^\circ C$ se desprenden 274,1 kJ, mientras que en la combustión de 8,8 g de etanal C_2H_4O (l), a $25^\circ C$ se desprenden 234,5 kJ. En estos procesos de combustión se forman CO_2 (g) y H_2O (l) como productos.

- Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y etanal.**
- Calcula el calor desprendido en la combustión de 1 mol de etanol y de 1 mol de etanal.**
- Mediante la reacción con oxígeno (g) el etanol (l) se transforma en etanal (l) y agua (l).
Calcula ΔH° para la transformación de 1 mol de etanol (l) en etanal (l).**

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

a) Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de combustión del etanol y etanal ajustadas son:

$$C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O; \quad C_2H_4O + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O.$$

b) Los moles de etanol y etanal que se queman son:

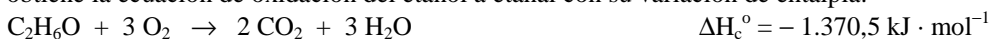
$$9,2 \text{ g } C_2H_6O \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6O}{46 \text{ g } C_2H_6O} = 0,2 \text{ moles } C_2H_6O; \quad 8,8 \text{ g } C_2H_4O \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4O}{44 \text{ g } C_2H_4O} = 0,2 \text{ moles } C_2H_4O$$

y si al quemar 0,2 moles de cada una de las sustancias se desprenden, respectivamente, 274,1 y 234,5 kJ, la combustión de un mol de etanol y de etanal desprenderán:

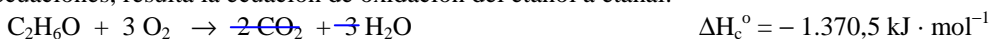
$$274,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6O}{0,2 \text{ moles } C_2H_6O} = 1.370,5 \text{ kJ}; \quad 234,5 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4O}{0,2 \text{ moles } C_2H_4O} = 1.172,5 \text{ kJ}$$

es decir, $\Delta H_c^\circ (C_2H_6O) = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y $\Delta H_c^\circ (C_2H_4O) = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Aplicando a las ecuaciones de combustión del etanol (I) y etanal (II) del apartado a) la ley de Hess, se obtiene la ecuación de oxidación del etanol a etanal con su variación de entalpía:



Invirtiéndola ecuación de combustión del etanal, cambiando el signo de su entalpía y sumando las dos ecuaciones, resulta la ecuación de oxidación del etanol a etanal:



Resultado: b) $\Delta H_c^\circ = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\circ = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $\Delta H_r^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3 B.- a) Ordena razonadamente las siguientes sales de mayor a menor solubilidad en agua: BaSO₄, ZnS, CaCO₃, AgCl.

b) Explica si se formará un precipitado de cloruro de plata al mezclar 100 ml de cloruro de sodio, NaCl, $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ con 100 mL de nitrato de plata, AgNO₃, $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

DATOS: $P_s (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $P_s (\text{ZnS}) = 2,5 \cdot 10^{-23}$; $P_s (\text{CaCO}_3) = 9 \cdot 10^{-9}$; $P_s (\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) Mientras menor es el producto de solubilidad de una sal más insoluble es, ocurriendo todo lo contrario cuanto mayor es el producto de solubilidad, es decir, es más soluble; luego, del análisis de los productos de solubilidad de las sales propuestas, teniendo presente que todas tienen el mismo equilibrio de solubilidad, pueden ordenarse de mayor a menor solubilidad.

Los equilibrios de solubilidad son: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow P_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$;
 $\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \Rightarrow P_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = S^2$; $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow P_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S^2$;
 $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow P_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2$; y como la solubilidad de cada sal se obtiene de la raíz cuadrada de los productos de solubilidad, puede afirmarse que el orden de solubilidad decreciente de las sales que se proponen es CaCO₃ la más soluble, AgCl de igual solubilidad que BaSO₄ las siguientes menos solubles y la menos soluble de todas ZnS; es decir, $\text{CaCO}_3 > \text{AgCl} = \text{BaSO}_4 > \text{ZnS}$

b) Las sales están totalmente ionizadas en disolución, y para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución. Para conocer si se forma o no precipitado se halla el

producto iónico, Q, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_s , no hay precipitación y si es mayor sí.

$$\text{Moles de NaCl: } n = M \cdot V = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles } \cdot 0,1 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ moles de Cl}^-.$$

$$\text{Moles de AgNO}_3: n = M \cdot V = 6 \cdot 10^{-5} \text{ moles } \cdot 0,1 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ moles de Ag}^+.$$

El equilibrio de ionización del AgCl es: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ en la nueva disolución son:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,000002 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,00001 = 10^{-5} \text{ M}; \quad [\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,000006 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,00003 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Sustituyendo estas concentraciones en la expresión del producto iónico y operando sale:

$Q = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$ que al ser mayor que K_s , pone de manifiesto que se produce precipitación.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4 B.- El ácido fluorhídrico, HF (aq), es un ácido débil siendo una de sus aplicaciones más importantes la capacidad de atacar el vidrio. Su equilibrio de disociación viene dado por:



Si 0,125 g de HF se disuelven en 250 mL de agua, calcula:

- El pH de la disolución resultante.
- El grado de disociación del ácido en estas condiciones.
- El volumen de una disolución 0,25 M de NaOH que debe añadirse a 100 mL de la disolución anterior para reaccionar completamente con el HF.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{HF}) = 20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución del ácido es: } M = \frac{\text{moles}}{V(\text{L})} = \frac{0,125 \text{ g}}{20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L}} = 0,025 \text{ M, y}$$

siendo x los moles de ácido que se disocian, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de cada una de las especies son:



que llevadas a la constante de equilibrio del HF, sustituyendo las variables por sus valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,025 - x} \Rightarrow x^2 + 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot x - 1,65 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que resuelta produce para x}$$

el valor 0,0038 M (los 0,025 M son 0,025 moles disueltos en un litro, y por ello, x también lo está).

$$\text{El pH de la disolución es: } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,0038 = 2,42.$$

También se puede resolver tomando α como grado de disociación y determinando al inicio y en el equilibrio las concentraciones de todas las especies:



que llevadas a la constante de equilibrio del HF, sustituyendo las variables por sus valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{0,025^2 \cdot \alpha^2}{0,025 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,025 \cdot \alpha^2 + 1,65 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1,65 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que resuelta da}$$

para α el valor 0,15 y para la concentración de protones: $[\text{H}^+] = 0,15 \cdot 0,025 = 0,0038 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 3,8 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,8 = 3 - 0,58 = 2,42$.

b) El grado de disociación α , expresado en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente de dividir la concentración de una de las especies en el equilibrio entre la inicial del ácido:

$$\alpha = \frac{0,0038}{0,025} \cdot 100 = 15,2 \%$$

c) Los moles de ácido contenidos en los 100 mL de disolución son:

$n(\text{HF}) = M \cdot V = 0,025 \text{ moles} \cdot 100 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la 1 a 1, estos son también los moles de base, NaOH, que han de encontrarse disueltos en el volumen de su disolución que se tome, el cuál se determina de la definición de molaridad:

$$M = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow V = \frac{n \text{ moles}}{M \text{ (moles} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,01 \text{ L} = 10 \text{ mL}$$

Resultado: a) pH = 2,42; b) α = 15,2 %; c) V = 10 mL.

BLOQUE 5

CUESTIÓN 5 A.- La síntesis del amoníaco, NH₃, tiene una gran importancia industrial. Sabiendo que la entalpía de formación del amoníaco es $-46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Indica las condiciones de presión y temperatura (alta o baja) más favorables para la síntesis del amoníaco, justificando la respuesta.**
- A bajas temperaturas la reacción es demasiado lenta para su utilización industrial. Indica razonadamente cómo podría modificarse la velocidad de la reacción para hacerla rentable industrialmente.**

Solución:

a) La reacción de síntesis del amoníaco es: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$.

Si la reacción es exotérmica, se desprenden $46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se favorece la formación de NH₃ retirando calor del medio, es decir, disminuyendo la temperatura; y por haber un menor número de moles en los productos que en los reactivos, un aumento de la presión (disminución del volumen del reactor), desplaza el equilibrio hacia la derecha favoreciendo la producción de amoníaco.

b) Elevando la presión de los reactivos N₂ y H₂, calentándolos a temperaturas altas (unos 500 °C) y utilizando un catalizador (aumenta la velocidad de reacción de los gases N₂ y H₂ al disminuir la energía de activación), se desplaza el equilibrio hacia la formación de NH₃ y hace rentable el proceso de síntesis.