

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos litio, flúor, potasio y cesio, ordénalos de forma creciente según:

- Su radio atómico.**
- Su primera energía de ionización.**

Justifica las respuestas.

Solución:

El radio atómico es la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos iguales enlazados entre sí.

En un período, al ir aumentando la carga nuclear conforme se avanza hacia la derecha y situarse el electrón que se va adicionando en el mismo nivel energético, crece la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo y, por tanto, disminuye la distancia entre ellos, es decir, el radio se va haciendo menor.

En los grupos, aunque la carga nuclear crece cuando se baja, el electrón que se adiciona lo hace en niveles cada vez más alejado del núcleo, por lo que, la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo se hace menor y, en consecuencia, la distancia entre ellos aumenta, es decir, el radio se va haciendo mayor.

a) Por encontrarse los elementos litio y flúor en el 2º período de la tabla periódica, y los elementos litio, potasio y cesio en el grupo 1, de lo expuesto se deduce que el orden creciente del radio atómico de estos elementos es: flúor < litio < potasio < cesio.

b) Energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, en su estado electrónico fundamental y neutro, para arrancarle un electrón de su último nivel energético y formar un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Para los elementos de un mismo período, al ir incrementándose la carga nuclear conforme se avanza hacia la derecha, e ir llenándose el mismo nivel energético con el electrón que se adiciona, crece la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo, y en consecuencia, la energía de ionización.

Al bajar en un grupo crece la carga nuclear, pero al ir situándose el electrón que se adiciona en un nivel energético cada vez más alejado del núcleo, la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo se va haciendo menor y, por tanto, en este sentido va disminuyendo la energía de ionización.

Luego, por encontrarse los elementos litio y flúor en el 2º período de la tabla periódica, y los elementos litio, potasio y cesio en el grupo 1, de lo expuesto se deduce que el orden creciente de esta propiedad, para los elementos citados: cesio < potasio < litio < flúor.

CUESTIÓN 2.- Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:

$E^{\circ} [\text{Pb}^{2+} (\text{aq})/\text{Pb} (\text{s})] = -0,13 \text{ V}$; $E^{\circ} [\text{Li}^+ (\text{aq})/\text{Li} (\text{s})] = -3,05 \text{ V}$; $E^{\circ} [\text{Ni}^{2+} (\text{aq})/\text{Ni} (\text{s})] = -0,25 \text{ V}$;
 $E^{\circ} [\text{Fe}^{2+} (\text{aq})/\text{Fe} (\text{s})] = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ} [\text{Na}^+ (\text{aq})/\text{Na} (\text{s})] = -2,71 \text{ V}$; $E^{\circ} [\text{Ag}^+ (\text{aq})/\text{Ag} (\text{s})] = 0,8 \text{ V}$.

- Indica cuáles de estos metales se oxidan más fácilmente que el hierro.**
- ¿Cuál es el ión más fácil de reducir? ¿Cuál es el reductor más fuerte? ¿Cuál es el oxidante más fuerte?**
- ¿Qué dos electrodos de los posibles formarían una pila con mayor fuerza electromotriz? Dibuja un esquema de la pila indicando los procesos que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.**

Solución:

Los potenciales estándar de reducción están ordenados desde los de valor más negativo, mayor fuerza reductora de la especie reducida del par, o lo que es lo mismo, la semirreacción que se produce es la de oxidación, hasta los de valor más positivo, mayor fuerza oxidante de la especie oxidada del par, o lo que es igual, la semirreacción que se produce es la de reducción.

a) Los metales, forma oxidada del par, cuyo potencial es más negativo que el del hierro, se oxidan con más facilidad, pues la semirreacción que se produce, preferentemente, es la oxidación de la forma reducida del par. Estos metales son, en orden creciente de facilidad de oxidación respecto al hierro: sodio, Na, < litio, Li.

Otra forma de conocer los metales que se oxidan más fácilmente que el hierro, es determinar el potencial de la pila formada por el hierro, cátodo, y un ánodo común, es decir: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$. Como el hierro ha de oxidarse, la semirreacción que tiene lugar es la de oxidación, $\text{Fe}^{2+} - 1 \text{ e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, y como la reacción ha de ser espontánea, ha de cumplirse que el potencial normal de la pila ha de ser positivo, es decir: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} > 0 \Rightarrow E^{\circ}_{\text{pila}} = -0,44 \text{ V} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} > 0$.

Luego los metales que proporcionen un potencial positivo para la pila, superior al que produce el hierro, se oxidarán más fácilmente que éste, y son en orden creciente de facilidad, el sodio, Na y el litio, Li.

b) El ión más fácil de reducir es el del par con potencial estándar menos negativo o más positivo, el más oxidante, que corresponde al ión Ag^+ .

El reductor más fuerte es el elemento del par con potencial más negativo, el litio, Li.

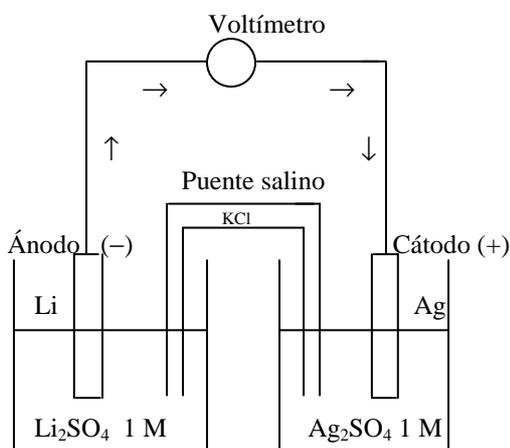
El oxidante más fuerte es el elemento del par con potencial menos negativo o más positivo, el ión plata, Ag^+ .

c) La pila con mayor fuerza electromotriz la forman los electrodos cuyos potenciales estándar de reducción sean el más negativo y el más positivo, es decir, el de litio que actuaría como ánodo, y el de plata que actuaría como cátodo.

En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación del litio: $\text{Li} - 1 e^- \rightarrow \text{Li}^+$, y en el cátodo la de reducción del ión plata: $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$.

El potencial de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = 3,05 \text{ V} + 0,8 \text{ V} = 3,85 \text{ V}$.

El esquema de la pila, en la que los electrones irían desde el ánodo (-) hasta el cátodo (+), a través de un conductor externo, mientras que el puente salino, con disolución de un electrolito inerte para los procesos de la pila, cerraría el circuito y mantendría la neutralidad eléctrica de las disoluciones anódica y catódica, es:



PROBLEMA 1.- A una aleación de cinc y aluminio que pesa 0,2 g se adiciona ácido sulfúrico, produciéndose 120 mL de hidrógeno gas medido a 25 °C y 1 atm. Calcula la composición de la aleación y la masa de ácido necesaria para reaccionar con todo el cinc contenido en la muestra.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$; $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ u}$;
 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$.

Las reacciones ajustadas de los dos metales con el ácido sulfúrico son:



Como todos los problemas de resolución de mezclas, se necesita establecer un sistema de dos ecuaciones para resolverlo. Una se establece sumando los gramos de cinc y aluminio (incógnitas) a la masa de la aleación, y para establecer la otra se precisa conocer la masa de hidrógeno desprendida en la reacción. Para ello, del volumen de gas recogido se obtienen los moles despejándolo de la ecuación de los gases ideales, se pasan a gramos y ya puede establecerse la segunda ecuación.

Los moles totales de hidrógeno desprendido entre las dos reacciones son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,120 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0049 \text{ moles } \text{H}_2,$$

a los que corresponden los gramos: $0,0049 \text{ moles } H_2 \cdot \frac{2 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 0,0098 \text{ g } H_2$.

Llamando "x" a los gramos de cinc e "y" a los gramos de aluminio en la muestra de aleación, los gramos de hidrógeno recogidos en función de "x" e "y" son:

$$x \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{2 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 0,0306 \cdot x \text{ g de } H_2.$$

$$y \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol Al}} \cdot \frac{2 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 0,1111 \cdot y \text{ g de } H_2.$$

El sistema de ecuaciones que se establece es:

$$\text{Gramos de cinc y aluminio en la muestra:} \quad x + y = 0,2$$

$$\text{Gramos totales de hidrógeno desprendido:} \quad 0,0306 \cdot x + 0,1111 \cdot y = 0,0098$$

que se resuelve por el método de reducción, para lo cual, se multiplica la primera ecuación por 0,0306, se le cambia de signo y se suman, quedando:

$$\begin{array}{rcl} 0,0306 \cdot x + 0,0306 \cdot y = 0,0306 \cdot 0,2 & \rightarrow & -0,0306 \cdot x - 0,0306 \cdot y = -0,00612 \\ 0,0306 \cdot x + 0,1111 \cdot y = 0,098 & \rightarrow & \underline{0,0306 \cdot x + 0,1111 \cdot y = 0,0098} \\ & & 0,0805 \cdot y = 0,00368 \end{array}$$

correspondiéndole a "y" el valor: $y = \frac{0,00368}{0,0805} = 0,046 \text{ g de Al}$, y a "x": $x = 0,2 - 0,046 = 0,154 \text{ g Zn}$.

La composición de la mezcla expresada en tanto por ciento es:

$$\text{Cinc: } 0,154 \text{ g Zn} \cdot \frac{100 \text{ g aleación}}{0,2 \text{ g aleación}} = 77 \% \text{ Zn}; \quad \text{Aluminio: } 0,046 \text{ g Al} \cdot \frac{100 \text{ g aleación}}{0,2 \text{ g aleación}} = 23 \% \text{ Al}.$$

La masa de ácido sulfúrico necesaria para reaccionar con todo el Zn de la muestra de la aleación utilizada, teniendo presente las relaciones de equivalencia y molares de la reacción, es:

$$0,154 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 0,23 \text{ g de } H_2SO_4.$$

Resultado: La composición es 77 % de Zn y 23 % de Al; 0,23 g de H₂SO₄.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Comenta la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones justificando las respuestas:

- En la molécula de etino la hibridación de los átomos de carbono es sp^2 .
- Entre las moléculas de amoníaco sólido existen fuerzas de atracción dipolo-dipolo.
- Los sólidos iónicos son conductores ya que están formados por iones.
- La hibridación del átomo de boro en la molécula de BF_3 es sp^2 .

Solución:

a) Falso. La molécula de etino presenta un triple enlace entre los carbonos, de los cuales dos, corresponden al solapamiento de los dos orbitales atómicos semillenos que les quedan, y el otro al solapamiento de un orbital híbrido de cada uno. Ahora bien, como la unión de cada carbono con su hidrógeno se realiza a través de un orbital híbrido, resulta que cada carbono de la molécula de etino posee sólo dos orbitales híbridos que han de ser del tipo sp.

b) Verdadero. Por ser la molécula de amoníaco dipolar, en todos sus estados se produce entre ellas atracción dipolo-dipolo. Esta atracción es la que se conoce como enlace de hidrógeno, y aparece cuando el átomo de hidrógeno se une, covalentemente, a otro átomo muy electronegativo y de pequeño radio, como son el oxígeno, flúor o nitrógeno,

c) Falso. La conductividad eléctrica exige el desplazamiento de cargas, y los sólidos iónicos mantienen fijos a los iones en la red cristalina.

d) Verdadero. El átomo de boro con un solo electrón desapareado en su última capa, $2s^2 2p^1$, promociona un electrón del orbital atómico 2s al 2p, consiguiendo así 3 electrones desapareados. Los

orbitales atómicos 2s y dos de los orbitales atómicos 2p, se combinan para producir tres orbitales híbridos sp^2 y poder formar el compuesto indicado.

PROBLEMA 1.- Dada la reacción en fase gaseosa (que es necesario ajustar):

amoníaco + oxígeno \rightarrow monóxido de nitrógeno + agua. Calcula:

a) El calor de reacción estándar por mol de amoníaco.

b) El calor absorbido o desprendido cuando se mezclan 5 g de amoníaco con 5 g de oxígeno.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})(\text{g}) = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción es:



El calor de reacción estándar se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 4 \text{ moles} \cdot (90) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 6 \text{ moles} \cdot (-242) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4 \text{ moles} \cdot (-46) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -908 \text{ kJ}.$$

Este calor se desprende cuando reaccionan 4 moles, y para un mol el calor que se desprende será:

$$\Delta H_r^\circ = \frac{-908 \text{ kJ}}{4 \text{ moles}} = -227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Cuando reaccionan 5 g de NH_3 con 5 g de O_2 , hay que comprobar cual de los dos se encuentra por defecto, reacciona completamente, para poder calcular el calor que se pone en juego:

$$\text{Moles de NH}_3 = \frac{\text{gramos}}{M(\text{NH}_3)} = \frac{5 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,294 \text{ moles};$$

$$\text{Moles O}_2 = \frac{\text{gramos}}{M(\text{O}_2)} = \frac{5 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,156 \text{ moles. Como la estequiometría de la reacción indica}$$

que 4 moles de NH_3 reaccionan con 5 moles de O_2 , multiplicando por 4 los moles de NH_3 y por 5 los de O_2 , se comprueba el que esta por defecto:

$$\text{Moles de NH}_3 = 4 \cdot 0,294 = 1,176 \text{ moles}; \quad \text{moles O}_2 = 5 \cdot 0,156 = 0,780 \text{ moles.}$$

Se deduce de lo expuesto que no reacciona todo el amoníaco, determinándose la cantidad de éste que reacciona multiplicando los moles de oxígeno por la relación molar $\text{NH}_3\text{-O}_2$ (4 a 5), y el calor que se pone en juego, multiplicando la operación anterior por la relación ΔH_r° por mol-mol de NH_3 :

$$0,156 \text{ moles O}_2 \cdot \frac{4 \text{ moles NH}_3}{5 \text{ moles O}_2} \cdot \frac{-227 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NH}_3} = -28,33 \text{ kJ. El signo (-) indica que el calor es desprendido}$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -28,33 \text{ kJ}$.

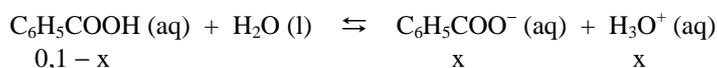
PROBLEMA 3.- Las constantes de disociación de los ácidos fórmico y benzoico, ambos monoproticos, es $1,8 \cdot 10^{-4}$ y $6,6 \cdot 10^{-5}$, respectivamente. Calcula:

a) La concentración que debe tener una disolución de ácido fórmico para dar un pH igual al de una disolución de ácido benzoico 0,1 M.

b) El grado de disociación del ácido fórmico en dicha disolución.

Solución:

a) Se determina primero el pH de la disolución de ácido benzoico 0,1 M, para poder calcular la concentración de la disolución de ácido fórmico. Llamando "x" a la concentración de ácido benzoico que se disocia, las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio son:



que sustituidas en la constante de disociación del ácido benzoico, K_a , despreciando x en el denominador y operando, sale para x el valor:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} \Rightarrow 6,65 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1-x} \Rightarrow x = \sqrt{6,65 \cdot 10^{-6}} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

El pH de esta disolución es:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 2,58 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2,58 = 2 - 0,41 = 1,59.$$

En la disolución de ácido fórmico, la concentración de los iones $HCOO^-$ y H_3O^+ en el equilibrio de disociación son iguales y de valor $2,58 \cdot 10^{-3}$. Llamando "c" a la concentración inicial, en el equilibrio quedará:



que sustituidas en la K_a del ácido fórmico y operando:

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(2,58 \cdot 10^{-3})^2}{c - 2,58 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow c = \frac{2,58^2 \cdot 10^{-6} - 0,464 \cdot 10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

b) El grado de disociación del ácido fórmico es el cociente entre su concentración disociada y la inicial, multiplicada por 100 para expresarla en tanto por ciento, es decir:

$$\alpha = \frac{2,58 \cdot 10^{-3}}{3,4 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 7,59 \%$$

Resultado: a) $[HCOOH] = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $\alpha = 7,59 \%$.