

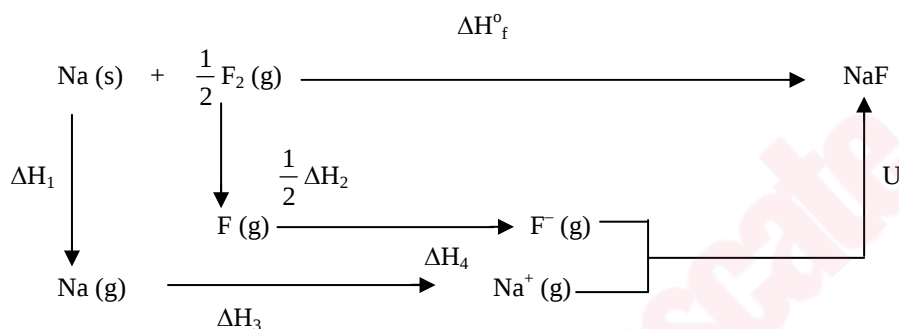
OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Se supone que los sólidos cristalinos NaF, KF y LiF cristalizan en el mismo tipo de red.

- Escribe el ciclo de Born-Haber para el NaF.**
- Razona cómo varía la energía reticular de las sales mencionadas.**
- Razona cómo varían las temperaturas de fusión de las citadas sales.**

Solución:

a) En condiciones estándar el sodio es un sólido y el flúor un gas diatómico, uniéndose ambos para formar un cristal iónico. En el proceso se desprende el calor o entalpía de formación. El ciclo de Born-Haber para la reacción de un mol de sodio y medio mol de flúor es:



Las energías puestas en juego en el proceso son:

$\Delta H_f^\circ \Rightarrow$ Entalpía estándar de formación. Se desprende

$\Delta H_1 \Rightarrow$ Energía de sublimación (Energía para vaporizar el sodio). Se aplica.

$\Delta H_2 \Rightarrow$ Energía de disociación del flúor. Se aplica

$\Delta H_3 \Rightarrow$ Energía de ionización del sodio. Se aplica.

$\Delta H_4 \Rightarrow$ Afinidad electrónica para ionizar el flúor. Se desprende.

$U \Rightarrow$ Energía Reticular o de red. Se desprende.

El balance de estas energías es: $\Delta H_f^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U$.

b) La energía reticular responde a la expresión:

$N_A =$ Constante de Avogadro.

$$U = -N_A \cdot A \cdot \frac{Z_c \cdot Z_a \cdot e^2}{r_o} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad A = \text{Constante de Madelung.}$$

Z_c y $Z_a =$ Cargas del catión y anión.

$e =$ Carga del electrón.

$r_o =$ Distancia entre los núcleos del catión y anión.

$n =$ Exponente de Born.

De la expresión de la energía reticular se deduce que su valor depende de las cargas de los iones y distancia que separan sus núcleos, es decir, que el valor absoluto de la energía reticular aumenta con la carga de los iones y disminuye con la distancia entre sus núcleos.

Luego, al aumentar el tamaño de los metales alcalinos en el orden litio < sodio < potasio, y poseer los tres la misma carga, es claro que el valor absoluto de la energía reticular se hace menor al ir bajando en el grupo de los elementos alcalinos, es decir, $U(\text{LiF}) > U(\text{NaF}) > U(\text{KF})$.

c) Fundir un cristal iónico es romper su estructura cristalina, es decir, vencer la energía reticular de la sal que mantiene unidos a los iones en el cristal y, como ésta disminuye al bajar en el grupo de los alcalinos, en ese sentido disminuye la estabilidad térmica de las sales, o lo que es lo mismo, disminuye el punto de fusión de las sales. Es decir, $P. F(\text{KF}) < P. F(\text{NaF}) < P. F(\text{LiF})$.

CUESTIÓN 3.- Se dispone de una disolución saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, compuesto poco soluble.

- Escribe la expresión del producto de solubilidad para este compuesto.**
- Deduce la expresión que permite conocer la solubilidad del hidróxido a partir del producto de solubilidad.**
- Razona cómo varía la solubilidad del hidróxido al aumentar el pH de la disolución.**

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad de la sal $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$, siendo la expresión del producto de solubilidad el producto de las concentraciones de los iones presentes en la disolución elevadas, como exponentes, al coeficiente que les precede en el equilibrio de solubilidad, es decir, $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$.

Ahora bien, como del equilibrio de solubilidad se deduce que por cada mol de hidróxido que se disuelve, se produce un mol de iones Fe^{3+} y 3 moles de iones OH^- , si la solubilidad molar de la sal es S, la de los iones Fe^{3+} será también S y la de los iones OH^- será $3 \cdot \text{S}$. Es decir, se cumple que: $[\text{Fe}^{3+}] = \text{S}$ y $[\text{OH}^-] = 3 \cdot \text{S}$, por lo que el producto de solubilidad puede expresarse también de la forma:

$$K_{ps} = S \cdot (3 \cdot S)^3 = 27 \cdot S^4.$$

b) Para conocer o determinar la solubilidad del hidróxido de hierro (III), conocido su producto de solubilidad, de la expresión segunda se despeja la solubilidad S, es decir:

$$K_{ps} = S \cdot (3 \cdot S)^3 = 27 \cdot S^4 \text{ de donde } S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}.$$

c) Aumentar el pH de la disolución significa que se incrementa la concentración de iones OH^- por la adición, a la disolución, de una base. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haya de disminuir la concentración de iones Fe^{3+} , consiguiéndolo al desplazarse hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de la solubilidad de la sal.

En resumen, la solubilidad del hidróxido de hierro (III) disminuye al aumentar el pH de la disolución.

PROBLEMA 2.- Se dispone de dos matraces: uno contiene 50,0 mL de una disolución acuosa de HCl 0,5 M, y el otro, 50,0 mL de una disolución acuosa de HCOOH diez veces más concentrado que el primero. Calcula:

- El pH de cada una de las disoluciones.
- El volumen de agua que se debe añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.

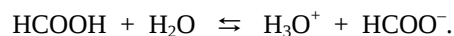
DATOS: $K_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Solución:

a) El ácido clorhídrico, por ser muy fuerte, se encuentra en disolución totalmente disociado, por lo que la concentración de iones $\text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ es la misma que la de la disolución, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \text{ M}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,30$.

El ácido fórmico, HCOOH , por se débil, se encuentra en disolución parcialmente disociado, siendo el equilibrio de disociación: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$.

Llamando x a los moles $\cdot L^{-1}$ de ácido disociado y siendo la concentración del ácido 5 M, las concentraciones de los iones en el equilibrio son:



Concentración inicial:

Concentración en el equilibrio:

Llevando estos valores a la constante de acidez del fórmico, despreciando x en el denominador por ser muy pequeño frente a 5, despejando x y resolviendo, resulta para x el valor:

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{5-x} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{5} \Rightarrow x = \sqrt{5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,03 \text{ M,}$$

por lo que el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,03 = 1,523$.

b) A la disolución de HCl, la de menor pH por ser mucho más ácida, es a la que hay que añadir agua para que su concentración sea 0,03 M, la concentración de los iones H_3O^+ en la disolución del ácido HCOOH .

Los moles de HCl contenidos en el volumen de disolución se obtiene aplicando la definición de

$$\text{molaridad: } M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen disolución}} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot \text{volumen} = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,025 \text{ moles},$$

a los que volviendo a aplicar la definición de molaridad y despejando el volumen, se tiene:

$$0,03 \text{ M (moles} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0,025 \text{ moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{0,025 \text{ moles}}{0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,83333 \text{ L} = 833,33 \text{ mL}.$$

Este es el volumen que debe tener la disolución del matraz con el ácido HCl, pero como se partió de un volumen de 50 mL, el volumen de agua añadido es: $V = 833,33 \text{ mL} - 50,0 \text{ mL} = 783,33 \text{ mL}$.

Resultado: a) pH (HCl) = 0,30; pH(HCOOH) = 1,523; b) V (H₂O) = 783,33 mL.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Un tubo de ensayo contiene 25 mL de agua. Calcula:

- El número de moles de agua.
- El número total de átomos de hidrógeno.
- La masa en gramos de una molécula de agua.

DATOS: d(agua) = 1 g · mL⁻¹; A_r(H) = 1 u; A_r(O) = 16 u.

Solución:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; N_A = 6,23 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) De la definición de densidad, densidad = $\frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$, despejando la masa, sustituyendo valores y operando se determinan los gramos de agua en el tubo de ensayo:

$$\text{masa (H}_2\text{O)} = \text{densidad} \cdot \text{volumen} = 1 \frac{\text{gramo}}{\text{mL}} \cdot 25 \text{ mL} = 25 \text{ gramos, a los que corresponden el}$$

$$\text{número de moles: } n(\text{moles}) = 25 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 1,39 \text{ moles.}$$

b) Un mol de agua contiene el número de Avogadro de moléculas, y cada molécula contiene 2 átomos de hidrógeno, por lo que, aplicando a los moles de agua obtenidos en el apartado anterior los correspondientes factores de conversión, N_A-mol y número de átomos-molécula, se tiene:

$$1,39 \text{ moles H}_2\text{O} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ átomos H}}{1 \text{ molécula H}_2\text{O}} = 16,74 \cdot 10^{23} \text{ átomos de H.}$$

c) Aplicando a la masa molar del agua el correspondiente factor de conversión, (mol·N_A), se halla la masa de una molécula de agua:

$$\frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ gramos} \cdot \text{molécula}^{-1}.$$

Resultado: a) 1,39 moles; b) 16,74 · 10²³ átomos H; c) 2,99 · 10⁻²³ g.

CUESTIÓN 3.- a) Escribe la configuración electrónica de los iones S²⁻ y Fe²⁺.

- Indica un catión y un anión que sean isoelectrónico con S²⁻.
- Justifica por qué la segunda energía de ionización del magnesio es superior a la primera.

Solución:

a) El azufre, S, es un no metal que se encuentra situado en el período tercero, grupo 16, por lo que posee en su corteza 16 electrones en estado neutro. El anión S²⁻ presenta 2 electrones más que el átomo neutro, 18, por lo que su configuración electrónica es: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶.

El hierro, Fe, es un metal de transición situado en el cuarto período, grupo 8, siendo 26 los electrones que posee en su corteza en estado neutro. El catión Fe²⁺ contiene 2 electrones menos que el átomo neutro, 24, por lo que su configuración electrónica es: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹ 3d⁵. La razón de esta configuración se debe a que los electrones tienden a situarse en los orbitales, desapareándose lo más posible

b) Especies químicas isoelectrónicas son las que poseen el mismo número de electrones en la corteza. Un anión isoelectrónico con el S²⁻ es el Cl⁻; mientras que un catión isoelectrónico es el Ca²⁺. Sus configuraciones electrónicas, que lo demuestran, son: Cl⁻: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶; Ca²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶.

c) El magnesio, Mg, es un metal alcalinotérreo con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, pues se encuentra ubicado en el tercer período, grupo 2, y por ello, contiene en su corteza en estado neutro 12 electrones. Como se observa, el nivel más externo, el 3s, se encuentra completo y por ello, su primera energía de ionización es más elevada de lo normal. En el catión monopositivo, Mg^+ , el electrón que aún tiene en el orbital 3s se encuentra ahora muy fuertemente retenido por el núcleo debido al menor apantallamiento al que se encuentra sometido, por lo que se necesita aplicar mucho más energía para arrancarlo, lo que pone de manifiesto que su segunda energía de ionización es mucho más elevada que la primera.

PROBLEMA 2.- Para la reacción $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(l) + HCl(g)$.

- Calcula la entalpía de reacción estándar a 25 °C, a partir de las entalpías de enlace y de las entalpías de formación en las mismas condiciones de presión y temperatura.**
- Sabiendo que el valor de ΔS° de la reacción es $1,1 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y utilizando el valor de ΔH° de la reacción obtenido a partir de los valores de las entalpías de formación, calcula el valor de ΔG° , a 25 °C.**

DATOS: $\Delta H_f^\circ[CH_4(g)] = -74,8 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[CH_3Cl(l)] = -82,0 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[CH_4] = -74,8 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[HCl(g)] = -92,3 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H(C-H) = 414 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H(Cl-Cl) = 243 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H(C-Cl) = 339 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H(H-Cl) = 432 kJ \cdot mol^{-1}$.

Solución:

a) La entalpía de reacción estándar a partir de las entalpías de enlaces se determina a partir de la expresión: $\Delta H_{reacción}^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{enlaces\ rotos} - \sum b \cdot \Delta H_{enlaces\ formados} = 4 \cdot \Delta H_{C-H} + \Delta H_{Cl-Cl} - (3 \cdot \Delta H_{C-H} + \Delta H_{C-Cl} + \Delta H_{H-Cl}) = 4 \cdot 414 kJ \cdot mol^{-1} + 243 kJ \cdot mol^{-1} - 3 \cdot 414 kJ \cdot mol^{-1} - 339 kJ \cdot mol^{-1} - 432 kJ \cdot mol^{-1} = 1.656 kJ \cdot mol^{-1} + 243 kJ \cdot mol^{-1} - 1.242 kJ \cdot mol^{-1} - 339 kJ \cdot mol^{-1} - 432 kJ \cdot mol^{-1} = -114 kJ \cdot mol^{-1}$.

Su cálculo a partir de las entalpías estándar de formación de las sustancias que intervienen en la reacción, se obtiene de la expresión: $\Delta H_{reacción}^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [CH_3Cl(l)] + \Delta H_f^\circ [HCl(g)] - \Delta H_f^\circ [CH_4(g)] - \Delta H_f^\circ [Cl_2(g)] = (-82,0 kJ \cdot mol^{-1} + 92,3 kJ \cdot mol^{-1}) - (-74,8 kJ \cdot mol^{-1}) = -99,5 kJ \cdot mol^{-1}$.

Se aprecia una diferencia de $14 kJ \cdot mol^{-1}$ entre ambas formas de cálculo.

b) La variación de energía libre, ΔG° , se obtiene de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, y sustituyendo las variables conocidas por sus valores se tiene:

$$\Delta G^\circ = -99,5 kJ \cdot mol^{-1} - 298 K \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = -99,17 kJ \cdot mol^{-1}$$

Resultado: a) $\Delta H_{reacción}^\circ = -114 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_{reacción}^\circ = -99,5 kJ \cdot mol^{-1}$; b) $\Delta G^\circ = -99,83 kJ \cdot mol^{-1}$.