QUÍMICA DESCRIPTIVA

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿Por qué el hidrógeno no tiene un lugar propio en el Sistema Periódico?

Por su configuración electrónica tan peculiar, lo que le permite ceder un electrón, compartirlo o ganarlo (para así completar su última capa).

2. Justifica, a partir de la configuración electrónica de la capa de valencia, la elevada reactividad química de los alcalinos y los alcalinotérreos.

La elevada reactividad de estos elementos es debida a que pueden perder fácilmente el electrón o los dos electrones de la capa de valencia, para así alcanzar la configuración de gas noble (muy estable).

3. Razona si el siguiente enunciado es verdadero o falso: "El elevado número de estados de oxidación posibles para los elementos de transición es debido a que van rellenando el subnivel (*n*-1)*d*".

Verdadero. La posibilidad de ocupar los cinco orbitales d (en el orden que establece el Principio de construcción progresiva), permite que, en un momento dado, se pueda perder uno, dos o más electrones, originando, por tanto, diversos estados de oxidación.

4. ¿A qué son debidas las propiedades tan características del agua?

A la presencia de enlaces de hidrógeno.

QUÍMICA DESCRIPTIVA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Escribe el proceso de obtención del Li por electrólisis de LiCl fundido.

Reducción: cátodo Θ : Li⁺ + $e^- \to$ Li

2. A la vista de los datos de la tabla 2, indica el estado de agregación del francio en condiciones ambientales.

La tabla 2, de acuerdo con lo que cabría esperar, nos indica que los puntos de fusión disminuyen en el grupo.

Como el francio es un elemento radiactivo de vida media muy corta, no se han estudiado bien sus propiedades, por lo que estas se predicen a partir de la tendencia general del resto de los elementos de su grupo.

Según esto, sería un elemento con un punto de fusión menor que 28 °C, por lo que es de esperar que sea un líquido.

3. Expón brevemente cómo justificarías, con el modelo de bandas, el comportamiento de un semiconductor.

Un semiconductor, lo mismo que un aislante, se caracteriza por tener la banda de valencia totalmente ocupada. Pero, como la diferencia de energía con la banda de valencia no es muy grande, la propia agitación térmica de la que disponen los electrones es suficiente para que haya tránsitos electrónicos. De aquí su conductividad, y el hecho de que esta, contrariamente a lo que ocurre con los metales, aumente con la temperatura.

4. Escribe la reacción de obtención del Si a partir de la reducción con Al del SiO₂ (aluminotermia).

Una aluminotermia es un proceso de oxidación-reducción donde el reductor es el aluminio. La reacción sería:

$$3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Al} \rightarrow 3 \text{ Si} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$$

5. Justifica por qué el F₂ no puede obtenerse a partir de una reacción química salvo por electrólisis.

Porque el flúor es el elemento más reactivo que existe. De ahí que solo se pueda obtener por electrólisis de una de sus sales fundidas:

Oxidación: ánodo \oplus : 2 F⁻ \rightarrow F₂ + 2 e^-

En la industria se utiliza una mezcla de fluoruro de hidrógeno líquido y fluoruro de potasio.

6. Justifica el aumento de los puntos de fusión y de ebullición dentro del grupo de los gases nobles.

Los gases nobles presentan fuerzas intermoleculares de Van der Waals de dispersión. Como estas aumentan con el volumen molecular, los puntos de fusión y de ebullición aumentarán en el grupo.

7. Justifica, a la vista de la estructura del agua sólida (fig. 26, unidad 4), por qué el agua sólida es menos densa que el agua líquida.

La figura muestra una estructura con muchos huecos. Por tanto, al empezar a fundir el hielo, las moléculas de agua irán ocupando estos huecos, de ahí que el agua líquida sea más densa que el agua sólida.

8. Justifica por qué los óxidos de azufre y de nitrógeno, mencionados en el texto, son gases en condiciones ambientales.

Los óxidos de azufre, SO₂ y SO₃, son sustancias que presentan fuerzas intermoleculares de Van der Waals, que, en general, son débiles; de ahí que sean gases en condiciones ambientales.

El mismo razonamiento es válido para los diferentes óxidos de nitrógeno.

QUÍMICA DESCRIPTIVA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

El hidrógeno

l. Explica brevemente por qué el hidrógeno no tiene un lugar definido en el Sistema Periódico.

Debido a su configuración electrónica, 1s¹, puede ceder un electrón, por lo que debería colocarse en el grupo IA; no puede compartirlo, adquiriendo así la configuración electrónica de gas noble y colocarse en el grupo VIIA.

2. A partir de los datos de abundancia de la tabla 1, calcula la masa atómica del hidrógeno.

$$M_{H} = \frac{99,9844 \times 1,0079 \times 0,0156 \times 2,014 + 1 \cdot 10^{-17} \times 3,016}{100} = 1,008 \text{ u}$$

3. El H₂ se puede obtener por electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico. Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en dicho proceso.

El proceso global:

$$2 \text{ H}_{2}\text{O}(l) \rightarrow 2 \text{ H}_{2}(g) + \text{O}_{2}(g)$$

es el resultado de dos procesos, uno de reducción, que transcurre en el cátodo (polo negativo), y otro de oxidación, que tiene lugar en el ánodo (polo positivo). Las dos semirreacciones son:

Reducción: cátodo \ominus : 4 H^+ (ac) $+ 4 e^- \rightarrow 2 \text{ H}_2(g)$

Oxidación: ánodo \oplus : 2 H₂O (l) \rightarrow O₂ (g) + 4 H⁺ (ac) + 4 e^-

Global: $2 H_2O(l) \rightarrow 2 H_2(g) + O_2(g)$

4. La entalpía de combustión del $\rm H_2$ líquido es $-10\,120$ kJ/L. Calcula la energía que se podrá obtener del $\rm H_2$ contenido en un tanque cilíndrico de 5 m de radio y 10 m de altura.

El volumen del tanque cilíndrico es:

$$V = \pi r^2 h$$
: $V = \pi \times 5^2 \times 10 = 785.4 \text{ m}^3$

Es decir, $7,854 \cdot 10^5$ L. Por tanto, suponiendo una eficiencia del 100%, se podrían obtener:

$$10\,120\,\frac{\text{kJ}}{\text{L}} \times 7,854 \cdot 10^5\,\text{L} = 7,95 \cdot 10^9\,\text{kJ}$$

- 5. El hidrógeno tiene dos estados de oxidación +1 y -1:
 - a) Justificalos.
 - b) Escribe dos combinaciones de este elemento donde se aprecie dicho estado de oxidación.
 - a) La configuración electrónica del H en su estado fundamental es $1s^1$. Por tanto, pueden ceder un electrón, n.o. = +1, o ganar un electrón, n.o. = -1.
 - b) El primer proceso lo da frente a elementos muy electronegativos, por ejemplo, F. El segundo, ante elementos metálicos, como es el Na. Según esto, tendríamos: HF (fluoruro de hidrógeno) y NaH (hidruro de sodio).
- 6. Una de las aplicaciones industriales del H₂ es su carácter reductor. Escribe la reacción de reducción del óxido de hierro (III).

La reacción de reducción es:

$$Fe_2O_3 + 3 H_2 \rightarrow 2 Fe + 3 H_2O$$

Grupos IA y IIA

7. ¿Por qué decimos que los metales alcalinos son los metales más reactivos? Indica cuál de todos ellos será el que presente mayor reactividad.

La reactividad podemos asociarla, en general, a la mayor o menor tendencia a ceder electrones (o tomar electrones para los no metales). Como los metales alcalinos tienen de configuración electrónica ns^1 , cediendo un solo electrón alcanzan la configuración de gas noble, proceso muy favorable energéticamente. De ahí que sean los metales más reactivos.

Por otro lado, y siguiendo este razonamiento, el cesio sería el metal que más fácilmente cede su electrón al estar más alejado del núcleo. Este metal sería, por tanto, el más reactivo.

8. El francio es un elemento radiactivo con una vida media muy corta, lo que impide que pueda ser estudiado. ¿Podríamos predecir que, de existir libre, sería un líquido? ¿Por qué?

A la vista de los datos de la tabla 2 del texto, sí. La razón deriva del hecho de que los puntos de fusión van disminuyendo a lo largo del grupo (tal y como permite justificar el enlace metálico). Por esto, y teniendo en cuenta el punto de fusión del elemento anterior en el grupo, el cesio, sería de esperar un valor inferior a 28 °C, que le "ubicarían" como un líquido.

9. Justifica el estado de oxidación +1 y +2 de alcalinos y alcalinotérreos, respectivamente.

La configuración electrónica en el estado fundamental de alcalinos y alcalinotérreos es ns^1 y ns^2 , respectivamente. Por tanto, tendrán tendencia a ceder uno y dos electrones, de ahí que sus estados de oxidación sean +1, para los alcalinos, y +2 para los alcalinotérreos.

- 10. El sodio se obtiene industrialmente por electrólisis del NaCl fundido:
 - a) Escribe las semirreacciones que tendrán lugar en los electrodos de la cuba electrolítica.
 - b) Calcula la masa de Na que se podrá obtener por dicho proceso a partir de 4 toneladas de cloruro de sodio, si el rendimiento de la operación es del 45%.
 - a) Las semirreacciones que tienen lugar son:

Reducción: cátodo Θ : Na⁺ + 1 $e^- \rightarrow$ Na

Oxidación: ánodo \oplus : $\operatorname{Cl}^- \to \frac{1}{2} \operatorname{Cl}_2 + 1 e^-$

Global: $Na^+ + Cl^- \rightarrow Na + \frac{1}{2} Cl_2$

b) Cada mol de NaCl proporciona un mol de Na; por tanto, se obtendrán:

$$\frac{4 \cdot 10^6 \text{ g NaCl}}{58.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{45}{100} = 30\,796 \text{ mol Na}$$

que equivalen a:

$$30796 \text{ mol} \times 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,08 \cdot 10^5 \text{ g Na}$$

11. ¿A qué es debido el carácter reductor de los metales alcalinos y alcalinotérreos? ¿Qué elemento será más reductor, el Li o el Na? ¿Por qué?

El concepto moderno de reductor va asociado al proceso por el cual una sustancia cede electrones. Este hecho es característico de los metales, ya que tienen bajas energías de ionización. Y, como estas, dentro de un mismo grupo, disminuyen con Z, se entiende que el Na sea un elemento más reductor que el Li.

Metales de transición

12. ¿Qué diferencia existe entre un metal de transición y uno representativo?

En que los elementos de transición van ocupando el penúltimo nivel energético, subnivel (n-1)d. Sin embargo, los elementos representativos van rellenando los orbitales de la capa de valencia, ya que tienen completos los anteriores niveles.

13. ¿Por qué en algunos libros de texto no se considera metal de transición al Zn?

Porque el cinc tiene completo el subnivel energético 3*d*, y, por tanto, el tercer nivel energético. Este hecho le haría parecerse a los elementos representativos.

14. Justifica por qué el Zn presenta un único estado de oxidación y el resto de los elementos de transición tienen varios.

La razón estriba en la configuración electrónica del Zn, que tiene completo el tercer nivel energético, siendo su capa de valencia la 4^a . Ahora, el Zn solo tiene tendencia a perder los dos electrones 4s, dando el ion Zn^{2+} (n.o. = +2).

15. A partir de los potenciales estándar de reducción, predice la espontaneidad de la reacción:

$$Pb^{2+}(ac) + Cu(s) \rightarrow Pb(s) + Cu^{2+}(ac)$$

Teniendo en cuenta los valores de los potenciales estándar de reducción, $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0.13 \text{ V y } E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V, tendríamos:}$

Semirreacción reducción: $Pb^{2+}(ac) + 2e^{-} \rightarrow Pb(s)$ $E_1^{\circ} = -0.13 \text{ V}$

: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^{-}$ $E_{2}^{\circ} = -0.34 \text{ V}$ $Pb^{2+}(ac) + Cu(s) \rightarrow Pb(s) + Cu^{2+}(ac)$ $E^{\circ} = -0.47 \text{ V}$ Semirreacción oxidación:

Reacción global:

Al ser E < 0, la reacción no será espontánea.

16. Escribe las configuraciones electrónicas de los iones Mn²⁺ y Cr⁺. ¿Qué podemos decir de ambas especies a la vista de sus configuraciones?

Las configuraciones eléctricas de Mn y Cr son:

Mn (
$$Z = 25$$
): $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^5 4s^2$

Cr
$$(Z = 24)$$
: $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^4 4s^2$

Sin embargo, el Cr se estabiliza si tiene el subnivel 3d semilleno, por lo que, en realidad presenta la configuración:

Cr
$$(Z = 24)$$
: $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^5 4s^1$

Y ahora, como la especie Mn²⁺ se forma al perder los dos electrones más externos, y el Cr⁺, el electrón 4s¹, ambas especies serán isoelectrónicas:

$$1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^5$$

17. ¿Por qué solo algunos metales de transición reaccionan con el HCl desprendiendo H₂?

Porque para que se dé la reacción:

$$2 \text{ H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$$

el metal ha de tener menor potencial de reducción que H+/H₂.

La razón estriba en que un proceso es espontáneo solo si $\Delta G < 0$, es decir, E > 0. Para esto, el metal ha de oxidarse y, por tanto, debe tener menor potencial que el semisistema H+/H2.

Es decir, todos los metales con potencial estándar de reducción negativo reaccionarán con los ácidos desprendiendo H₂.

18. El Cu es un elemento escaso en la corteza terrestre que se puede obtener de la calcopirita, CuFeS₂, según las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 &\rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO} + \text{SO}_2 \\ \text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 &\rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2 \end{aligned}$$

A partir de las correspondientes ecuaciones ajustadas, calcula la masa de calcopirita necesaria para obtener 500 kg de Cu sabiendo que la riqueza de la mena en el mineral es del 45% y el rendimiento del 65%.

Las dos reacciones parciales ya ajustadas, y la global, son:

$$2 \text{ CuFeS}_2 + 4 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{ FeO} + 3 \text{ SO}_2$$

$$\frac{\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cu} + \text{SO}}{2 \text{ CuFeS}_2 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cu} + 2 \text{ FeO} + 4 \text{ SO}_2}$$

Esta última ecuación nos indica que necesitamos tantos moles de calcopirita como queramos obtener de Cu. Los 500 kg de Cu (500 · 10³ g), equivalen a:

$$500 \cdot 10^3 \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g}} = 7869 \text{ mol Cu}$$

Por tanto, si el rendimiento fuese del 100%, necesitaríamos 7869 moles de CuFeS₂, pero como el rendimiento es menor, debe reaccionar más cantidad. En concreto:

$$7869 \times \frac{100}{65} = 12106 \text{ mol CuFeS}_2$$

Esta cantidad equivale a:

$$12\,106 \text{ mol} \times \frac{183,4 \text{ g CuFeS}_2}{1 \text{ mol}} = 2,22 \cdot 10^6 \text{ g CuFeS}_2$$

Pero el mineral solo tiene un 45% de riqueza; por tanto, necesitamos:

$$\frac{100 \text{ g mineral}}{45 \text{ g CuFeS}_2} = \frac{x}{2,22 \cdot 10^6 \text{ g}} \; ; \; x = 4,93 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Grupo IIIA

19. ¿Por qué el boro puede presentar el estado oxidación −3 y, sin embargo, el resto de los elementos del grupo no?

Un estado de oxidación negativo indica que estamos ante un elemento con carácter de no metal. Como este aspecto disminuye hacia la izquierda y hacia abajo, a medida que pesamos de B a Al, etc., no es favorable la tendencia a tomar electrones, y dar un ion monoatómico negativo.

20. Justifica el tipo de enlace que es de esperar en el B y en el Al.

El boro es un metaloide, por lo que es de esperar que en sus compuestos binarios presente enlace covalente. En el boro (sustancia), los átomos de B se unirían mediante enlace covalente.

El aluminio es un metal; por tanto, presentará enlace metálico al unirse átomos de Al y enlace iónico en sus compuestos binarios.

21. El boro se puede obtener por reducción de su óxido con magnesio. Escribe las respectivas semirreacciones de oxidación y de reducción.

$$B_2O_2 + 3 \text{ Mg} \rightarrow 2 \text{ B} + 3 \text{ MgO}$$

Semirreacción de reducción: $B^{3+} + 3 e^- \rightarrow B$

Semirreacción de oxidación: Mg \rightarrow Mg²⁺ + 2 e^-

22. El Al reacciona con el HCl para dar AlCl₃ y H₂. Justifica si se trata de una reacción ácido-base o de un proceso redox. A continuación, calcula el volumen de H₂ (g), medido a 720 mmHg y 20 °C, que se desprenderá al reaccionar 10 g de Al con la cantidad suficiente de HCl. El rendimiento de la reacción es del 65%.

La reacción ajustada es:

$$2 \text{ Al} + 6 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ H}_2$$

Vemos que el aluminio pasa de n.o. = 0 a n.o. = +3, y el hidrógeno de n.o. = +1 (en el HCl) a n.o. = 0 (en el H₂). Es, por tanto, un proceso redox.

Por otro lado, los 10 g de Al equivalen a:

$$10 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{27,0 \text{ g}} = 0.37 \text{ mol Al}$$

que, si el rendimiento fuese del 100%, darían:

$$0.37 \text{ mol Al} \times \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} = 0.56 \text{ mol H}_2$$

al ser solo del 65%, en realidad se desprenden:

$$0.56 \text{ mol} \times \frac{65}{100} = 0.364 \text{ mol H}_2$$

Suponiendo un comportamiento ideal, pV = nRT, dicha cantidad ocupa un volumen de:

$$\frac{720}{760}$$
 atm × V L = 0,364 mol × 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹ × (273 + 20) K

de donde: V = 9.2 L

Grupo del carbono

23. Justifica los estados de oxidación -4 y +4 del carbono. Escribe la fórmula (y el nombre) de dos compuestos de carbono para cada uno de dichos estados de oxidación.

El C, debido a su configuración electrónica:

$$C(Z = 6): 1s^2 2s^2b^2$$

forma enlaces covalentes con otros elementos, donde puede "ceder" cuatro electrones, en realidad compartirlos con un átomo más electronegativo que él (por ejemplo, el Cl). Por otro lado, puede "tomar" electrones, es decir, compartirlos con un átomo menos electronegativo que él (por ejemplo, el H). Ejemplos:

$$n.o. = +4$$
: CCl_4 y CO_2
 $n.o. = -4$: CH_4 y Be_2 C (carburos)

24. Explica brevemente el tipo de enlace que es de esperar en el C y el Si.

Por su situación en el Sistema Periódico es de esperar que formen en sus combinaciones binarias enlace covalente (salvo el C en los carburos metálicos, que presenta enlace iónico). Asimismo, el C presenta enlace covalente en sustancias como el grafito y el diamante.

25. ¿Qué significa que el grafito y el diamante son variedades alotrópicas del carbono?

Que son sustancias constituidas por el mismo tipo de átomos pero con distinta estructura.

En el caso del C diamante son redes cristalinas tridimensionales, mientras que en el C grafito son láminas unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals.

26. El carburo de calcio, CaC₂ (un carburo metálico), reacciona con el agua para dar hidróxido de calcio y acetileno.

Calcula los litros de acetileno que se desprenderán, medidos a 20 °C y 690 mmHg, cuando reaccionen 150 g de carburo con la cantidad suficiente de agua.

La reacción química ajustada es:

$$CaC_2 + 2 H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Como la masa del CaC, es 64,1 g/mol, los 150 g equivalen a:

$$150 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{64.1 \text{ g}} = 2,34 \text{ mol } C_2 H_2$$

que según la ecuación química proporcionarán (si el rendimiento es del 100%) igual número de moles de C_2H_2 .

Suponiendo un comportamiento ideal, pV = nRT, dicha cantidad ocupará un volumen (en las condiciones dadas de p, T) igual a:

$$\frac{690}{760}$$
 atm × VL = 2,34 mol × 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹ × (273 + 20) K

de donde: V = 61,9 L de C_2H_2

27. El silicio se presenta en la naturaleza en forma de sílice, SiO₂. ¿Por qué decimos que es una sustancia covalente donde las partículas constituyentes son átomos y no moléculas?

Porque forma una red tridimensional y, por tanto, no existen moléculas individuales.

La fórmula, SiO₂, es una fórmula empírica que representa la relación existente entre Si y O.

Grupo del nitrógeno

28. ¿Por qué el nitrógeno no puede presentar covalencia 5 y, sin embargo, el fósforo sí?

Porque el N no tiene orbitales d próximos energéticamente que le permitan proporcionar un e^- 2s a dicho subnivel (sería a otro nivel energético n=3).

Por tanto, solo tendría tres electrones desapareados, dando su covalencia típica: tres.

29. Explica brevemente la inercia química del N₂.

La molécula de nitrógeno está formada por dos átomos de nitrógeno unidos entre sí por un triple enlace:

$$\ddot{N} \equiv \ddot{N}$$

Esta unión tan intensa origina que sea poco favorable energéticamente romper enlaces y formar otros nuevos (reacción química).

30. Justifica el aumento del carácter metálico al pasar del nitrógeno al bismuto en el Sistema Periódico.

En ese sentido aumenta la distancia de los electrones de la capa de valencia al núcleo. Por tanto, será más fácil cederlo, característica de un metal.

31. Explica brevemente por qué en la tabla 8 del texto no aparece el punto de ebullición del arsénico.

Porque sublima.

32. Los elementos N y Cl tienen la misma electronegatividad; sin embargo, el Cl₂ es mucho más reactivo que el N₂. ¿A qué puede ser debida esta diferencia en su comportamiento químico?

A los enlaces en la molécula. La molécula de N_2 presenta un triple enlace nitrógenonitrógeno, $\ddot{N} \equiv \ddot{N}$, mientras que la de Cl_2 , un enlace sencillo : $\ddot{C}l - \ddot{C}l^2$.

Por tanto, como en la molécula de cloro es más fácil romper enlaces para formar otros nuevos (reacción química), este elemento será mucho más reactivo.

Grupo del oxígeno

33. ¿Por qué el oxígeno, O₂, es un gas, y, sin embargo, el azufre, S₈, es un sólido en condiciones ambientales?

En sustancias moleculares, la intensidad de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals aumenta con el tamaño (masa y volumen). Por eso, el $\rm S_8$ al ser una molécula muy voluminosa será un sólido, y el $\rm O_2$, un gas.

¿Cuáles son las formas alotrópicas del oxígeno? Escribe sus respectivas fórmulas de Lewis.

Son el dioxígeno, O₂, y el ozono, O₃. Sus fórmulas de Lewis son:

$$O_2$$
: \ddot{O} :: \ddot{O} o bien \ddot{O} = \ddot{O} ; O_3 : \ddot{O} = \ddot{O} - \ddot{O} : \leftrightarrow : \ddot{O} - \ddot{O} = \ddot{O}

35. Indica el estado de oxidación del oxígeno y el azufre en las siguientes especies químicas: O₃, S₈, H₂SO₄, H₂O₂, FeS₂.

Estado de oxidación del oxígeno en:

$$O_3$$
: 0; H_2SO_4 : -2; H_2O_2 : -1

Estado de oxidación del azufre en:

$$S_8: 0 ; H_2SO_4: +6; FeS_2: -1$$

36. El oxígeno se puede obtener en el laboratorio por descomposición térmica del clorato de potasio, obteniéndose, además, cloruro de potasio. Calcula la masa de clorato de potasio, al 95% en masa, de pureza, que es necesaria para obtener 10 L de O₂ medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

La reacción química ajustada es:

$$2 \text{ KClO}_3 \rightarrow 2 \text{ KCl} + 3 \text{ O}_2$$

En condiciones normales de p y T, 10 L de O2 (o de cualquier otro gas) contienen:

$$10 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ g}} = 0,446 \text{ mol O}_2$$

Que, según la ecuación ajustada, requerirán:

$$0,446 \text{ mol O}_2 \times \frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} = 0,297 \text{ mol KClO}_3$$

Como la masa molar de esta sustancia es de 122,55 g/mol, será:

$$0,297 \text{ mol} \times \frac{122,55 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 36,4 \text{ g KClO}_3$$

Pero partimos de un clorato de potasio al 95% de pureza; por tanto, hará falta más masa. En concreto:

$$\frac{100 \text{ g sustancia}}{95 \text{ g KClO}_3} = \frac{x}{36.4 \text{ g}}$$
; $x = 38.3 \text{ g}$

37. En la destilación fraccionada del aire líquido, ¿qué sustancia se obtendrá primero, el oxígeno o el nitrógeno? Utiliza las tablas 8 y 9 que se facilitan en esta unidad.

Se obtendrá el componente más volátil, es decir, aquel que tenga el punto de ebullición más bajo. Teniendo en cuenta los datos de las tablas, se obtendrá primero el nitrógeno (p.e. = -196 °C frente a 183 °C del O₂).

Halógenos

38. La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y yodo es:

$$Cl_2 > Br_2 > I_2$$

mientras que sus puntos de ebullición siguen el orden inverso. Justifica este hecho.

Al ser sustancias moleculares apolares, las fuerzas intermoleculares son de dispersión (o de London), que crecen con el volumen molecular. De ahí que de mayor a menor, el valor del punto de ebullición sea:

$$I_2 > Br_2 > Cl_2$$

Sin embargo, las energías del enlace covalente aumentan al incrementarse el solapamiento de las nubes electrónicas, que aumenta en sentido opuesto, al estar más cerca los átomos que se unen (por ser más pequeños).

39. ¿Por qué el flúor gaseoso no puede obtenerse por electrólisis de NaF acuoso?

Porque es tan oxidante que antes se oxidaría el agua:

$$2 \text{ F}^- \to \text{F}_2 + 2 \ e^- \ ; \ E_1^\circ = -2,87 \text{ V}$$

 $2 \text{ H}_2\text{O} \to \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \ e^- \ ; \ E_2^\circ = -1,23 \text{ V}$

Por tanto, en el ánodo se recogería O₂ y no F₂.

- 40. Clasifica, según el tipo de enlace, los siguientes compuestos de flúor: KF, HF, F,.
 - KF: enlace iónico: metal (K)—no metal (F).
 - HF: enlace covalente fuertemente polarizado hacia el átomo de F.
 - F₂: enlace covalente sencillo y apolar, entre los dos átomos de F.
- 41. El Br₂ se puede obtener por reacción del Cl₂ con KBr. Escribe y ajusta la correspondiente reacción química, justificando si es o no un proceso redox. En caso afirmativo, escribe las correspondientes semirreacciones de oxidación y de reducción.

La reacción global ajustada es:

$$\text{Cl}_2 + 2 \text{ KBr} \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ KCl}$$

Es un proceso redox, ya que hay dos elementos que experimentan una variación en el número de oxidación (n.o.). El Cl pasa de n.o. = 0, en el Cl₂, a n.o. = -1, en el KCl. El Br pasa de n.o. = -1, en el KBr, a n.o. = 0, en el Br₂.

Las dos semirreacciones son:

Reducción: $Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$

Oxidación: $2 Br^- \rightarrow Br_2 + 2 e^-$

Reacción iónica global: $Cl_2 + 2 Br^- \rightarrow Br_2 + 2 Cl^-$

42. Ordena, según su punto de fusión creciente, las siguientes sustancias, justificando la respuesta: CaF₂, CaBr₂, CaI₂, BeF₂.

Todas las sustancias son sólidos iónicos, donde, en una primera aproximación, podemos considerar que la energía reticular, responsable de los puntos de fusión, depende de:

- a) Carga de iones.
- b) Tamaño de los iones.

Por tanto, como en todos ellos el producto de las cargas, en valor absoluto es el mismo, va a decidir el tamaño de los iones. Según este hecho, el orden pedido será:

$$\mathrm{CaI}_{_{2}} < \mathrm{CaBr}_{_{2}} < \mathrm{CaF}_{_{2}} < \mathrm{BeF}_{_{2}}$$

Compuestos de H, O, N y S

43. Razona el tipo de enlace que tendrán las siguientes sustancias: NaH, HCl, H,.

- NaH: es un hidruro metálico, con enlace iónico entre un metal, el Na, y un no metal, el H.
- HCl: es una sustancia que presenta un enlace covalente fuertemente polarizado hacia el átomo más electronegativo, el cloro.
- H₂: es una sustancia molecular con enlace covalente sencillo, apolar, entre los dos átomos de H.

44. El NH₃ se comporta como una base frente al agua. Escribe la correspondiente reacción química, indicando el tipo de enlace presente en el ion NH₄⁺ así como la geometría de esta especie.

La reacción ácido-base, según la teoría de Brömted-Lowry es:

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$$

La unión entre el H⁺ y el NH₃ tiene lugar mediante un enlace covalente coordinado dativo, donde el par de electrones del enlace lo aporta el átomo de N (su par no enlazante). La estructura de Lewis del ion amonio es:

Como el N está rodeado de cuatro zonas de alta densidad electrónica, unidas a los cuatro átomos de H, el ion amonio tendrá geometría tetraédrica.

45. Explica a qué se debe la lluvia ácida. Escribe las reacciones que tienen lugar.

La lluvia ácida se debe a la emisión de SO₂ y NO₂ a la atmósfera. Allí, estos gases reaccionarán con el agua en forma de vapor, dando H₂SO₄ y HNO₃, respectivamente. Posteriormente, al precipitar la lluvia, esta tendrá carácter ácido. Las reacciones que tienen lugar son:

Formación de SO_2 : impurezas de S en el carbón $\xrightarrow{\text{combustión}} SO_2$

Oxidación del SO_2 : $SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ (atmósfera) $\rightleftharpoons SO_3$

Formación del H_2SO_4 : $SO_3 + H_2O$ (vapor) $\rightleftharpoons H_2SO_4$

Formación de NO: $N_2 + O_2$ (aire) $\xrightarrow[\text{temperaturas}]{\text{altas}} 2 \text{ NO}$

Oxidación del NO: NO + $\frac{1}{2}$ O $_2$ (atmósfera) \rightarrow NO $_2$

Formación del HNO $_3$: NO $_2$ + H $_2$ O \rightarrow HNO $_3$ (sin ajustar)

46. Escribe dos reacciones del ácido nítrico, en las que actúe, en una de ellas, como oxidante, y en la otra, como ácido.

El ácido nítrico como oxidante:

4
$$\mathrm{HNO_3} + \mathrm{Cu} \rightarrow \mathrm{Cu}(\mathrm{NO_3})_2 + 2 \ \mathrm{NO_2} + 2 \ \mathrm{H_2O}$$

El ácido nítrico como ácido:

$$\mathrm{HNO_3} + \mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{NaNO_3} + \mathrm{H_2O}$$