

Junio de 2008

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Configuración electrónica y tendencias periódicas

Las configuraciones fundamentales y los electrones desapareados son:

Elemento	Configuración	e^- desapareados
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	2
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	2
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	0

La primera energía de ionización aumenta hacia la derecha y hacia arriba en la tabla: Na es la menor; dentro del grupo 14, C tiene mayor energía que Si; Ne, gas noble del segundo período, es la mayor. En orden creciente: $\text{Na} < \text{Si} < \text{C} < \text{Ne}$. El radio atómico aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar por un período, por lo que el orden creciente es $\text{Ne} < \text{C} < \text{Si} < \text{Na}$.

Desapareados: Na 1, C 2, Si 2, Ne 0; $E_{I,1}$: Na < Si < C < Ne; r : Ne < C < Si < Na.

Cuestión 2 · Entalpía y entropía de formación de enlace

Al formarse un enlace Cl-Cl se libera la energía de enlace, por lo que para $2\text{Cl(g)} \rightarrow \text{Cl}_2\text{(g)}$ la entalpía es $\Delta H = -243 \text{ kJ mol}^{-1}$. También disminuye el número de partículas gaseosas, de modo que $\Delta S < 0$. La espontaneidad se determina con $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: el primer término favorece la reacción y el segundo se opone, cada vez más al aumentar T . Por ello puede ser espontánea a temperaturas bajas.

$\Delta H = -243 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S < 0$; espontánea a baja temperatura.

Cuestión 3 · Equilibrio químico

Para $2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3\text{(g)}$:

- a) **Verdadera.** Al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos moles gaseosas: hacia SO_3 .
- b) **Falsa.** El equilibrio es dinámico: las reacciones directa e inversa continúan a la misma velocidad.
- c) **Falsa.** $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$ y $K_p = K_c(RT)^{-1}$; a temperatura ambiente, en la convención usual, $K_p < K_c$.
- d) **Falsa.** La expresión correcta es $K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$.

a) V; b) F; c) F; d) F.

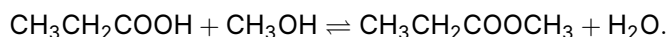
Cuestión 4 · pH y dilución

El HCl es un ácido fuerte y tendrá el pH menor; NaOH es una base fuerte y tendrá el mayor. NaCl procede de ácido y base fuertes, por lo que su disolución es neutra y conserva pH 7 al diluirla. El ion amonio de NH_4Cl se hidroliza como ácido, pues $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

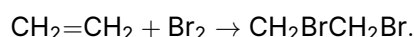
Mayor pH: NaOH; menor pH: HCl; neutra y con pH invariable al diluir: NaCl.

Cuestión 5 · Reacciones orgánicas

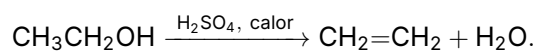
- Ácido propanoico y metanol dan propanoato de metilo y agua por esterificación:



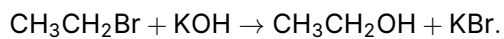
- El eteno adiciona bromo y forma 1,2-dibromoetano:



- El etanol se deshidrata intramolecularmente con ácido sulfúrico y calor, formando eteno y agua:



- Con KOH acuoso, el bromoetano sufre sustitución y produce etanol:

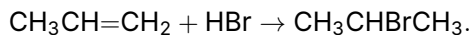


Esterificación; adición; eliminación (deshidratación); sustitución.

Opción A

Problema 1 · Adición de HBr al propeno

La adición de HBr sigue Markovnikov: el bromo queda en el carbono más sustituido, y el producto mayoritario es 2-bromopropano:



Con las entalpías de formación, $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$:

$$\Delta H_r^\circ = -95,6 - [20,4 + (-36,4)] = -79,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

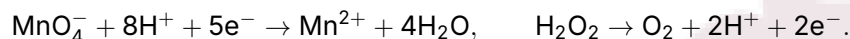
La reacción es espontánea cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Con $\Delta S = -0,1145 \text{ kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$:

$$-79,6 + 0,1145T < 0 \implies T < 695,2 \text{ K}.$$

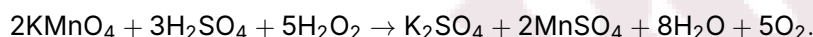
Producto mayoritario: 2-bromopropano; $\Delta H_r^\circ = -79,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $T < 695,2 \text{ K}$.

Problema 2 · Oxidación del peróxido de hidrógeno

En medio ácido, el permanganato se reduce y el peróxido se oxida:



Igualemos diez electrones y sumamos: $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$. En forma molecular:



La cantidad inicial de peróxido es $n = 0,200(0,01) = 0,0020 \text{ mol}$. La relación estequiométrica $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_2$ es 1:1, así que se forman $0,0020 \text{ mol}$ de oxígeno, es decir, $m = 0,0020(32) = 0,064 \text{ g}$. A 21°C y $720/760 \text{ atm}$:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,0020)(0,082)(294)}{720/760} = 0,0509 \text{ L}.$$

$$m(\text{O}_2) = 0,064 \text{ g}; \quad V(\text{O}_2) = 0,051 \text{ L}.$$

Opción B

Problema 1 · Obtención de acetileno

La reacción ajustada es $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$. Solo el 85% de los 200 g es carburo puro:

$$m(\text{CaC}_2) = 170 \text{ g}, \quad n = \frac{170}{64} = 2,656 \text{ mol.}$$

La proporción entre CaC_2 y C_2H_2 es 1:1, por lo que $m(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,656(26) = 69,06 \text{ g}$. Para el gas, $PV = nRT$:

$$V = \frac{(2,656)(0,082)(298)}{2} = 32,45 \text{ L.}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_2) = 69,06 \text{ g}; \quad V(\text{C}_2\text{H}_2) \approx 32,45 \text{ L.}$$

Problema 2 · Disolución de ácido nítrico

Como HNO_3 es fuerte, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,30} = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{NO}_3^-]$ tiene el mismo valor. En 250 mL:

$$n(\text{NO}_3^-) = (5,012 \cdot 10^{-3})(0,250) = 1,253 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Para neutralizar 25 mL hacen falta $n = 1,253 \cdot 10^{-3}(0,025) = 1,253 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de NaOH , es decir, $m = 0,00501 \text{ g}$. Al mezclar ese volumen de ácido con 25 mL de NaOH 0,001 M quedan $1,253 \cdot 10^{-4} - 2,50 \cdot 10^{-5} = 1,003 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido en 50 mL:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,006 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,70.$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 1,253 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; \quad m(\text{NaOH}) = 0,00501 \text{ g}; \quad \text{pH} = 2,70.$$