

Solución razonada de los problemas de los bloques A y B y de las seis cuestiones del bloque C.

### Bloque A · Equilibrio químico y combustión

#### Problema 1 · Equilibrio del gas de agua

La reacción es  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ . Como el cambio de moles gaseosos es cero,  $K_p = K_c$  numéricamente. Las concentraciones iniciales son

$$[\text{CO}]_0 = \frac{0,3}{15} = 0,0200 \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{0,2}{15} = 0,01333 \text{ M}.$$

Sea  $x$  la concentración que reacciona de CO y H<sub>2</sub>O. En el equilibrio quedan  $0,0200 - x$  y  $0,01333 - x$ ; se forman  $x$  de CO<sub>2</sub> y  $x$  de H<sub>2</sub>. La expresión de la constante es

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(0,0200 - x)(0,01333 - x)} = 10.$$

La raíz admisible, que no puede superar la menor concentración inicial, es  $x = 0,01169 \text{ M}$ . Por tanto,

|                       | CO      | H <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
|-----------------------|---------|------------------|-----------------|----------------|
| [ ] <sub>eq</sub> (M) | 0,00831 | 0,00164          | 0,01169         | 0,01169        |

La reacción tiene el mismo número de moles gaseosos a ambos lados, de modo que el total permanece en 0,5 mol. La presión total se calcula con  $PV = nRT$ :

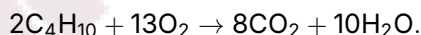
$$P = \frac{(0,5)(0,082)(690)}{15} = 1,89 \text{ atm}.$$

Las concentraciones que aparecen en el resultado impreso no conservan la estequiometría: las variaciones de CO y H<sub>2</sub>O deberían ser iguales, pero allí se dan valores distintos.

$[\text{CO}] = 0,00831 \text{ M}, [\text{H}_2\text{O}] = 0,00164 \text{ M}, [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,01169 \text{ M}; \quad P = 1,89 \text{ atm}$

#### Problema 2 · Combustión del butano

La combustión completa produce dióxido de carbono y agua. Ajustamos la ecuación para dos moles de butano:



La entalpía de reacción se obtiene sumando las entalpías de formación de los productos y restando las de los reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = 8(-394) + 10(-286) - 2(-1125) = -3762 \text{ kJ}$$

por cada dos moles de butano, es decir,  $-1881 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En una bombona de 4 kg hay  $4000/58 = 68,97 \text{ mol}$ . El calor liberado, expresado en kilocalorías, es

$$Q = \frac{(68,97)(-1881)}{4,18} = -3,10 \cdot 10^4 \text{ kcal}.$$

El signo negativo indica que se libera calor. El valor de calor impreso no coincide con la entalpía de formación del butano escrita en el enunciado; al usarla se obtiene el resultado anterior.

Por estequiometría, un mol de butano consume  $13/2 = 6,5$  moles de oxígeno. En condiciones normales, un mol de gas ocupa aproximadamente 22,4 L:

$$V(\text{O}_2) = \left(\frac{4000}{58}\right)(6,5)(22,4) = 1,004 \cdot 10^4 \text{ L}.$$

$Q \approx -3,10 \cdot 10^4 \text{ kcal}; \quad V(\text{O}_2) \approx 1,004 \cdot 10^4 \text{ L en C.N.}$

## Bloque B · Composición y reacciones redox

### Problema 1 · Fórmula de un compuesto orgánico

El número de moles de dióxido de carbono se calcula con el gas ideal. Para los 120°C usamos  $T = 393\text{ K}$ :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(2449/760)(10)}{(0,082)(393)} = 1,000\text{ mol.}$$

La muestra contiene  $30/60 = 0,500\text{ mol}$  de compuesto. Como cada átomo de carbono produce una molécula de  $\text{CO}_2$ , el número de carbonos por molécula es  $x = 1,000/0,500 = 2$ . La cantidad de agua formada es igual a la de  $\text{CO}_2$ , 1,000 mol; dado que cada molécula de agua contiene dos H, hay  $y = 2(1,000)/0,500 = 4$  átomos de H por molécula.

La fórmula es  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_z$ . La masa molar fija  $z$ :

$$60 = 2(12) + 4(1) + 16z \implies z = 2.$$

La fórmula molecular es  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  y, al simplificar los subíndices entre dos, la empírica es  $\text{CH}_2\text{O}$ . El ácido con esta fórmula molecular es el ácido etanoico o acético.

Empírica:  $\text{CH}_2\text{O}$ ;      molecular:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;      ácido etanoico (acético)

### Problema 2 · Disociación del ácido fórmico

La masa molar de  $\text{HCOOH}$  es  $46\text{ g mol}^{-1}$ . La concentración inicial es

$$C_0 = \frac{0,025/46}{0,500} = 1,087 \cdot 10^{-3}\text{ M.}$$

Para  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$ , si se disocian  $x$  moles por litro,  $K_a = x^2/(C_0 - x)$ . Resolviendo la ecuación y tomando la raíz positiva:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 3,59 \cdot 10^{-4}\text{ M}, \quad pH = -\log x = 3,45.$$

Al tomar 0,100 L de esta disolución, hay  $1,087 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$  de ácido total. Añadimos 0,050 L de  $\text{HCl}$  0,020 M, es decir,  $1,00 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$  de ácido fuerte, en un volumen final de 0,150 L. La concentración aportada por  $\text{HCl}$  es  $C_H = 0,006667\text{ M}$  y la concentración formal de ácido fórmico es  $C_F = 7,246 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ .

El ion común  $\text{H}_3\text{O}^+$  reduce la disociación del ácido débil. Sea  $x$  la concentración final de  $\text{HCOO}^-$ . Por electroneutralidad,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_H + x$ , y el ácido sin disociar queda a  $C_F - x$ ; entonces

$$K_a = \frac{(C_H + x)x}{C_F - x} = 1,77 \cdot 10^{-4}.$$

La raíz positiva es  $x = 1,87 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ . Por tanto,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_H + x = 0,006685\text{ M}$  y  $pH = 2,175$ . Los valores impresos (3,38 y 3) no concuerdan con la cantidad de  $\text{HCl}$  añadida ni con  $K_a$ .

$$pH_{\text{inicial}} \approx 3,45; \quad pH_{\text{mezcla}} \approx 2,18$$

## Bloque C · Estructura atómica y molecular

### Cuestión 1 · Configuración y tendencias periódicas

A es neón ( $Z = 10$ ), C es cloro ( $Z = 17$ ) y D es calcio ( $Z = 20$ ). Las especies solicitadas quedan

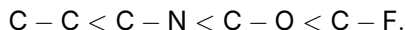
| Especie          | Configuración electrónica  | Grupo del elemento |
|------------------|----------------------------|--------------------|
| Ne               | $1s^2 2s^2 2p^6$           | 18                 |
| $\text{Cl}^-$    | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ | 17                 |
| $\text{Ca}^{2+}$ | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ | 2                  |

Tanto  $\text{Cl}^-$  como  $\text{Ca}^{2+}$  tienen configuración de argón, pero al indicar el grupo nos referimos al elemento neutro original. El neón tiene la mayor energía de ionización porque su capa está completa y retiene con fuerza sus electrones. El calcio tiene el mayor radio atómico, pues posee cuatro niveles principales y es un metal del cuarto periodo.

### Cuestión 2 · Lewis, geometría y polaridad

En  $\text{BCl}_3$ , el B central forma tres enlaces sencillos B-Cl y no tiene pares libres; las tres regiones electrónicas se ordenan en un plano, con geometría trigonal plana. Los tres dipolos se compensan por simetría, por lo que  $\text{BCl}_3$  es apolar. En  $\text{NCl}_3$ , N forma tres enlaces y conserva un par libre; la geometría electrónica es tetraédrica y la molecular, piramidal trigonal. Sus dipolos no se compensan y  $\text{NCl}_3$  es polar.

Un enlace covalente es polar cuando los dos átomos atraen con distinta intensidad el par enlazante; esa diferencia se mide comparando sus electronegatividades. C-C no es polar. La diferencia de electronegatividad aumenta al pasar de C-N a C-O y después a C-F. El orden creciente es



### Cuestión 3 · Formación del hidróxido de calcio

La reacción es  $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ . Aplicamos la ley de Hess mediante las entalpías de formación:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Ca(OH)}_2) - [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] = -986,2 - [-634,3 - 285,8] = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Al ser negativo, el proceso es exotérmico. La masa molar de CaO es  $56 \text{ g mol}^{-1}$ ; 0,25 g son 0,004464 mol. El calor es

$$Q = n\Delta H_r^\circ = (0,004464)(-66,1) = -0,295 \text{ kJ} = -295 \text{ J}.$$

|                                                 |                  |
|-------------------------------------------------|------------------|
| $\Delta H_r^\circ = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1};$ | se liberan 295 J |
|-------------------------------------------------|------------------|

### Cuestión 4 · Pila de magnesio y plata

El electrodo con potencial de reducción más negativo se oxida: el Mg es el ánodo. La plata(I) se reduce en el cátodo. Las semirreacciones y la reacción global son

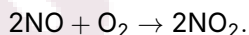


El potencial estándar de la pila es el potencial de reducción del cátodo menos el del ánodo:

$$E_{\text{pila}}^\circ = 0,80 - (-2,37) = 3,17 \text{ V}.$$

### Cuestión 5 · Contaminación del aire

Los gases de escape pueden contener  $\text{CO}_2$ , que refuerza el efecto invernadero; CO, que es tóxico; óxidos de nitrógeno, que contribuyen a la lluvia ácida y al smog fotoquímico; además de hidrocarburos sin quemar y partículas. Por ejemplo, en la atmósfera el NO se oxida a  $\text{NO}_2$ :



Reducimos estas emisiones con catalizadores de tres vías y motores bien mantenidos; también ayudan el transporte público, compartir vehículo y sustituir combustibles fósiles por tecnologías de menor emisión.

### Cuestión 6 · Reacciones orgánicas

En las fórmulas siguientes se indica el producto y su nombre. La cloración del metano es una sustitución radicalaria que necesita luz; las otras reacciones son adiciones al enlace múltiple, una neutralización y una esterificación.

- a)  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  clorometano y cloruro de hidrógeno,
- b)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  etanol,
- c)  $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$  eteno,
- d)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$  etanoato de potasio y agua,
- e)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  etanoato de metilo y agua.