

Resolución razonada de las cuestiones y problemas de los cinco bloques.

Bloque 1 · Estructura y enlace

Cuestión 1A · Polaridad, energía de ionización y geometría

- a) La afirmación es falsa. En Cl_2O , el oxígeno central forma dos enlaces y tiene dos pares libres, de modo que la geometría es angular. Los dipolos O-Cl no se cancelan y la molécula es polar.
- b) La afirmación es cierta. K y Li están en el grupo 1; al descender aumenta el radio y el electrón externo queda menos atraído por el núcleo. Por eso $E_i(\text{K}) < E_i(\text{Li})$.
- c) La afirmación es cierta. BI_3 tiene tres enlaces alrededor del B y no tiene pares libres, por lo que es trigonal plana. PI_3 tiene tres enlaces y un par libre en el P; su geometría molecular es piramidal trigonal.

Cuestión 1B · Estructuras de Lewis y momento dipolar

Las estructuras se obtienen contando los electrones de valencia y formando enlaces hasta completar el dueto del H y el octeto de los demás átomos. En cada estructura, los pares no enlazantes se indican en la descripción.

- HCN: estructura $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$; el N terminal conserva un par libre. El C tiene dos regiones de enlace, así que la molécula es lineal. El dipolo neto apunta hacia N: es polar.
- F_2O : estructura $\text{F} - \text{O} - \text{F}$; O tiene dos pares libres y cada F, tres. La forma es angular y los dipolos O-F se suman: es polar.
- NCl_3 : tres enlaces sencillos N-Cl y un par libre en N; cada Cl conserva tres pares libres. Su geometría es piramidal trigonal y es polar.
- SiCl_4 : cuatro enlaces sencillos Si-Cl y ningún par libre en Si; cada Cl conserva tres pares. La geometría es tetraédrica y los dipolos se cancelan: es apolar.

Bloque 2 · Estequiometría y termoquímica

Problema 2A · Descomposición del nitrato amónico

La ecuación dada está ajustada: por cada dos moles de NH_4NO_3 se forman siete moles de gases. La masa molar del nitrato amónico es 80 g mol^{-1} , así que en 1000 kg hay

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{1\,000\,000}{80} = 12\,500 \text{ mol.}$$

Por estequiometría, $n_{\text{gas}} = (7/2)(12\,500) = 43\,750 \text{ mol}$. A 819°C , $T = 1092 \text{ K}$, y $P = 740/760 = 0,9737 \text{ atm}$. Con la ley de los gases ideales:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(43\,750)(0,082)(1092)}{0,9737} = 4,023 \cdot 10^6 \text{ L.}$$

La entalpía de la reacción ajustada se calcula con las entalpías de formación:

$$\Delta H_r^\circ = 4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})) = 4(-241,82) - 2(-366,6) = -234,08 \text{ kJ.}$$

Este valor corresponde a la descomposición de 2 mol de sal; en 1000 kg hay 6250 avances estequiométricos:

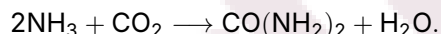
$$Q = 6250(-234,08) = -1,463 \cdot 10^6 \text{ kJ.}$$

El signo negativo indica que se desprende calor.

$V_{\text{gases}} \approx 4,023 \cdot 10^6 \text{ L}; \quad Q \approx -1,463 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

Problema 2B · Síntesis de urea

La ecuación ajustada es



Las cantidades iniciales son $n(\text{NH}_3) = 30,6/17 = 1,800 \text{ mol}$ y $n(\text{CO}_2) = 30,6/44 = 0,6955 \text{ mol}$. La reacción necesita dos moles de NH_3 por cada mol de CO_2 ; el CO_2 es el limitante porque consumirlo todo requiere 1,391 mol de NH_3 , que están disponibles. La proporción CO_2 :urea es 1:1:

$$m(\text{urea}) = 0,6955(60) = 41,7 \text{ g.}$$

El amoníaco sobrante es

$$m_{\text{sobra}} = (1,800 - 2(0,6955))(17) = 6,95 \text{ g.}$$

Para producir 1000 kg de urea, los moles de NH_3 necesarios son el doble de los moles de urea. En masa, 60 g de urea requieren 34 g de NH_3 :

$$m(\text{NH}_3) = 1000 \frac{34}{60} = 566,7 \text{ kg.}$$

$m(\text{urea}) = 41,7 \text{ g}; \quad m(\text{NH}_3 \text{ sobrante}) = 6,95 \text{ g}; \quad m(\text{NH}_3) = 566,7 \text{ kg}$
--

Bloque 3 · Redox y equilibrio químico

Cuestión 3A · Tendencia a oxidarse

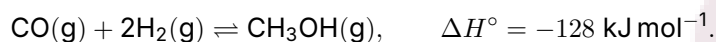
Un metal se oxida con mayor facilidad cuanto más negativo es el potencial estándar de reducción de su pareja, pues su forma metálica cede electrones con más facilidad. De los datos:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} = -2,37 < E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 < E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13 \text{ V}.$$

Por tanto, la facilidad de oxidación decrece en el orden $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb}$. Para reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} , el metal debe oxidarse; el potencial de la reducción $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es $+0,77 \text{ V}$, mucho mayor que los potenciales de los metales. El Pb, por ejemplo, da $E_{\text{celda}}^{\circ} = 0,77 - (-0,13) = 0,90 \text{ V}$, así que la reacción es espontánea. En cambio, para reducir Fe^{2+} a Fe con Pb, $E_{\text{celda}}^{\circ} = -0,44 - (-0,13) = -0,31 \text{ V}$; no es espontánea. El metal pedido es Pb. El Fe metálico, por pertenecer a la propia pareja Fe^{2+}/Fe , tampoco produce una reacción neta de desplazamiento.

Oxidación: $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb}$; metal pedido: Pb

Cuestión 3B · Síntesis de metanol



- **a)** Añadir H_2 aumenta un reactivo; el equilibrio se desplaza a la derecha para consumirlo y aumenta el metanol.
- **b)** La reacción directa es exotérmica. Aumentar la temperatura favorece el sentido endotérmico inverso y reduce la producción de metanol.
- **c)** Al disminuir el volumen sube la presión. El equilibrio favorece el lado con menos moles gaseosos: hay tres en los reactivos y uno en los productos, así que se desplaza a la derecha.
- **d)** Retirar metanol disminuye la concentración de un producto; el equilibrio avanza a la derecha para reponerlo.
- **e)** Un catalizador acelera por igual los sentidos directo e inverso; no cambia la composición del equilibrio.

Bloque 4 · Equilibrio ácido-base

Problema 4A · Disociación del ácido acetilsalicílico

Para el ácido monoprótico $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, con concentración inicial C , si se disocia una concentración x , entonces $K_a = x^2/(C - x)$ y $\alpha = x/C$.

- a) En una disolución 0,020 M:

$$3,0 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,020 - x} \implies x = 2,304 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \alpha = \frac{x}{0,020} 100 = 11,5\%.$$

La raíz mayor que la concentración inicial no es físicamente posible. El valor de referencia publicado de 3,2% no satisface la constante de acidez y concentración del enunciado.

- b) A pH 1,0, $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$. Para el equilibrio, $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$, luego

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = 0,003.$$

Así, $\alpha = r/(1 + r)$, con $r = 0,003$, y $\alpha = 0,299\% \approx 0,30\%$.

- c) La base conjugada se hidroliza según $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$. Su constante es $K_b = K_w/K_a = 3,33 \cdot 10^{-11}$. La concentración inicial del acetilsalicilato es $0,0001/0,005 = 0,020 \text{ M}$. Si x se hidroliza,

$$K_b = \frac{x^2}{0,020 - x} \implies x = 8,16 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

La fracción que permanece como acetilsalicilato es $(0,020 - x)/0,020$, es decir, 99,9959%.

Problema 4B · Equilibrio de descomposición del óxido de mercurio

Para $2\text{HgO(s)} \rightleftharpoons 2\text{Hg(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$, si el recipiente parte del vacío, los moles de Hg producidos son el doble de los de O_2 . En consecuencia, sus presiones parciales están en razón 2:1:

$$p_{\text{Hg}} = \frac{2}{3}(0,185) = 0,1233 \text{ atm}, \quad p_{\text{O}_2} = \frac{1}{3}(0,185) = 0,06167 \text{ atm}.$$

A 380°C , $T = 653,15 \text{ K}$. Usando $[i] = p_i/(RT)$:

$$[\text{Hg}] = \frac{0,1233}{(0,082)(653,15)} = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad [\text{O}_2] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

El sólido no aparece en las expresiones de equilibrio:

$$K_p = p_{\text{Hg}}^2 p_{\text{O}_2} = 9,38 \cdot 10^{-4}, \quad K_c = [\text{Hg}]^2 [\text{O}_2] = 6,11 \cdot 10^{-9}.$$

$p_{\text{Hg}} = 0,123 \text{ atm}; \quad p_{\text{O}_2} = 0,0617 \text{ atm}; \quad K_p = 9,38 \cdot 10^{-4}; \quad K_c = 6,11 \cdot 10^{-9}$
--

Bloque 5 · Cinética y química orgánica

Cuestión 5A · Velocidad de descomposición del peróxido

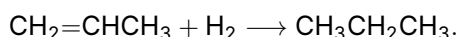
Al ser de primer orden respecto de H_2O_2 e I^- , la ley de velocidad es

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-].$$

- a) Falsa: la velocidad es directamente proporcional a $[\text{H}_2\text{O}_2]$; si esta concentración cambia, cambia la velocidad.
- b) Verdadera: al aumentar la temperatura, aumenta la constante cinética k (más moléculas superan la energía de activación) y la reacción se acelera.
- c) Falsa: duplicar cualquiera de las concentraciones duplica la velocidad, pues ambos órdenes son uno; ninguna duplicación produce un aumento mayor que la otra.

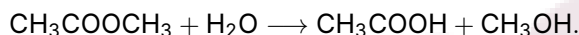
Cuestión 5B · Reacciones orgánicas

a) El H_2 se adiciona al doble enlace del propeno:



Propeno + hidrógeno $\rightarrow$ propano.

b) La hidrólisis del éster produce un ácido carboxílico y un alcohol:



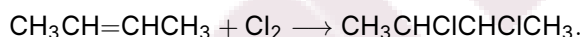
Etanoato de metilo + agua $\rightarrow$ ácido etanoico + metanol.

c) En medio acuoso, OH^- sustituye al Cl :



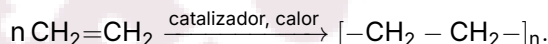
Cloroetano + hidróxido de potasio $\rightarrow$ etanol + cloruro de potasio.

d) El cloro se adiciona al doble enlace:



But-2-eno + cloro $\rightarrow$ 2,3-diclorobutano.

e) La polimerización por adición del eteno une muchos monómeros sin eliminar moléculas pequeñas:



Eteno $\rightarrow$ polieteno (polietileno).