

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

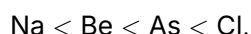
Bloque 1 · Estructura atómica y enlace

Cuestión 1A · Configuración y propiedades periódicas

El número atómico indica el número de electrones de un átomo neutro; la capa de valencia es el nivel principal de mayor número cuántico:

- $Z = 4$ (Be): $1s^2 2s^2$; capa de valencia $2s^2$, grupo 2, metal alcalinotérreo.
- $Z = 11$ (Na): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; capa de valencia $3s^1$, grupo 1, metal alcalino.
- $Z = 17$ (Cl): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; capa de valencia $3s^2 3p^5$, grupo 17, no metal.
- $Z = 33$ (As): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; capa de valencia $4s^2 4p^3$, grupo 15, metaloide.

La electronegatividad aumenta generalmente hacia la derecha y hacia arriba en la tabla periódica. Entre estos elementos, el orden creciente es



Be suele formar Be^{2+} y Na forma Na^+ . El Cl suele formar Cl^- ; el As, del grupo 15, puede presentar -3 , $+3$ y $+5$ (siendo especialmente frecuentes -3 y $+3$ en sus compuestos).

Cuestión 1B · Geometría y polaridad

Usamos las regiones de densidad electrónica en torno al átomo central para deducir la geometría, y la suma vectorial de los dipolos de enlace para decidir si la molécula es polar.

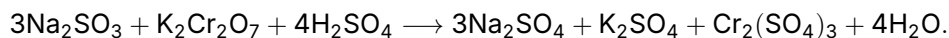
- BF_3 : el B tiene tres enlaces y ningún par libre; geometría trigonal plana. Los dipolos B-F se compensan por simetría, así que la molécula es apolar.
- NF_3 : el N tiene tres enlaces y un par libre; geometría piramidal trigonal. Los dipolos no se cancelan y la molécula es polar.
- COF_2 (F_2CO): alrededor del C hay tres regiones de enlace; geometría trigonal plana. Los dipolos C-F y C=O no se cancelan, así que es polar.

La polaridad del enlace depende de la diferencia de electronegatividad. Como F es más electronegativo que B, C y N, las diferencias aproximadas son B-F: 2,0; C-F: 1,45; N-F: 0,96. El enlace B-F es el más polar.

Bloque 2 · Reacciones redox y termoquímica

Problema 2A · Oxidación de sulfito con dicromato

El S pasa de número de oxidación +4 en SO_3^{2-} a +6 en SO_4^{2-} y pierde dos electrones por átomo. Cada Cr pasa de +6 a +3 y gana tres electrones; por ello hacen falta tres sulfitos por cada dicromato. Al ajustar los iones y completar con H^+ y H_2O en medio ácido, y después reincorporar los iones espectadores, queda



Los moles de sulfito son $2,0/126 = 0,01587$ mol. La proporción estequiométrica es 3:1, así que

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,01587}{3} = 0,005291 \text{ mol}, \quad V = \frac{n}{C} = \frac{0,005291}{0,12} = 0,0441 \text{ L}.$$

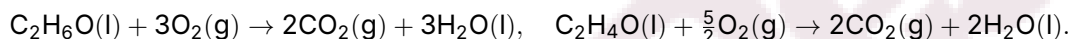
Cada mol de dicromato forma un mol de K_2SO_4 , por lo que

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,005291(174) = 0,921 \text{ g}.$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 44,1 \text{ mL}; \quad m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,921 \text{ g}$$

Problema 2B · Combustión y ley de Hess

Las reacciones ajustadas son



Las masas molares son 46 g/mol para etanol y 44 g/mol para etanal; en cada ensayo se queman 0,200 mol. Como el calor se desprende, las entalpías de combustión tienen signo negativo:

$$\Delta H_c^\circ(\text{etanol}) = \frac{-274,1}{0,200} = -1370,5 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H_c^\circ(\text{etanal}) = \frac{-234,5}{0,200} = -1172,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para obtener $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, sumamos la combustión del etanol con la combustión del etanal invertida. Al invertirla cambia el signo de su entalpía:

$$\Delta H_{\text{ox}}^\circ = -1370,5 + 1172,5 = -198,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{etanol}) = -1370,5; \quad \Delta H_c^\circ(\text{etanal}) = -1172,5; \quad \Delta H_{\text{ox}}^\circ = -198,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

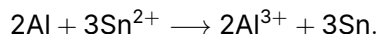
Bloque 3 · Electroquímica y solubilidad

Cuestión 3A · Pila de aluminio y estaño

El electrodo con potencial de reducción más alto se reduce en el cátodo. Así, Sn^{2+} se reduce y el Al se oxida:



Al igualar los electrones, se obtiene



El Al es el ánodo (oxidación) y el Sn el cátodo (reducción). El potencial estándar de la pila es diferencia entre el potencial de reducción del cátodo y el del ánodo:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = -0,137 - (-1,676) = 1,539 \text{ V}.$$

Al ser positivo, el proceso global es espontáneo en condiciones estándar.

$\text{Ánodo: Al; cátodo: Sn; } E_{\text{pila}}^{\circ} = 1,539 \text{ V}$

Cuestión 3B · Solubilidad y precipitación

Las cuatro sales se disocian con proporción 1:1. Si su solubilidad molar es s , para cada una $K_{ps} = s^2$, de modo que se pueden comparar directamente los valores de K_{ps} :

$$K_{ps}(\text{CaCO}_3) = 9 \cdot 10^{-9} > K_{ps}(\text{BaSO}_4) = K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10} > K_{ps}(\text{ZnS}) = 2,5 \cdot 10^{-23}.$$

Por tanto, el orden decreciente de solubilidad es $\text{CaCO}_3 > \text{BaSO}_4 = \text{AgCl} > \text{ZnS}$. Al mezclar las disoluciones, el volumen total es 0,200 L:

$$[\text{Cl}^{-}]_0 = \frac{(2 \cdot 10^{-5})(0,100)}{0,200} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^{+}]_0 = \frac{(6 \cdot 10^{-5})(0,100)}{0,200} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

El producto iónico inicial es $Q = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = 3,0 \cdot 10^{-10}$, mayor que $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. La disolución queda sobresaturada y precipita AgCl.

$\text{Sí se forma precipitado de AgCl, pues } Q > K_{ps}.$

Bloque 4 · Equilibrio y ácido-base

Problema 4A · Descomposición del cloruro amónico

La temperatura es $427 + 273 = 700$ K. Para $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$, partimos de sólido puro en un recipiente vacío. Se producen iguales cantidades de NH_3 y HCl ; dado que la presión total en el equilibrio es $456/760 = 0,600$ atm, cada gas ejerce

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = \frac{0,600}{2} = 0,300 \text{ atm}.$$

Por tanto,

$$K_p = p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}} = (0,300)^2 = 0,0900 \text{ atm}^2.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 2$, $K_p = K_c(RT)^2$:

$$K_c = \frac{0,0900}{(0,082 \cdot 700)^2} = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2.$$

Los moles de cada gas son $n = pV/(RT)$, así que el avance de reacción y los moles de NH_4Cl descompuestos son

$$x = \frac{(0,300)(5)}{(0,082)(700)} = 0,02615 \text{ mol}; \quad m = xM(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,02615(53,5) = 1,40 \text{ g}.$$

Si se introducen inicialmente 10,0 g, hay $10/53,5 = 0,187$ mol disponibles, cantidad mayor que x ; queda sólido y se alcanza la misma presión de equilibrio, por lo que vuelve a descomponerse la misma cantidad, 1,40 g. El valor publicado de 2,78 g cuenta los moles totales de gases como si fueran moles de NH_4Cl reaccionados; cada mol descompuesto forma dos moles gaseosos.

$$K_p = 0,0900 \text{ atm}^2; \quad K_c = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2; \quad m_{\text{descompuesto}} = 1,40 \text{ g}$$

Problema 4B · Disociación del ácido fluorhídrico

La masa molar de HF es 20 g mol^{-1} . Su concentración inicial es

$$C_0 = \frac{0,125/20}{0,250} = 0,0250 \text{ M}.$$

Sea x la concentración disociada en $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$. En equilibrio, $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = x$ y $[\text{HF}] = C_0 - x$. Aplicamos la constante de acidez:

$$6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,0250 - x} \implies x = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

(la segunda raíz no es físicamente admisible, pues superaría C_0). Entonces

$$\text{pH} = -\log(3,75 \cdot 10^{-3}) = 2,43, \quad \alpha = \frac{x}{C_0} 100 = 15,0\%.$$

En 100 mL hay inicialmente $0,0250(0,100) = 2,50 \cdot 10^{-3}$ mol de HF. La neutralización con NaOH es 1:1:

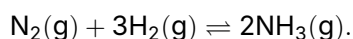
$$V(\text{NaOH}) = \frac{n}{C} = \frac{2,50 \cdot 10^{-3}}{0,25} = 0,0100 \text{ L} = 10,0 \text{ mL}.$$

$$\text{pH} = 2,43; \quad \alpha = 15,0\%; \quad V(\text{NaOH}) = 10,0 \text{ mL}$$

Bloque 5 · Equilibrio y química orgánica

Cuestión 5A · Síntesis del amoníaco

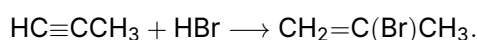
La reacción es



La entalpía de formación del NH_3 es $-46,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, así que la reacción escrita libera $2(46,2) = 92,4 \text{ kJ}$ por cada avance estequiométrico. Al ser exotérmica, una temperatura baja favorece los productos. Además, los moles gaseosos disminuyen de cuatro a dos; una presión alta favorece el lado con menos moles, también los productos. A baja temperatura la reacción es demasiado lenta. Se puede aumentar la velocidad usando un catalizador de hierro, que reduce la energía de activación y acelera ambos sentidos sin cambiar la composición de equilibrio. Industrialmente se emplean temperaturas moderadas y presiones elevadas como compromiso entre rendimiento y velocidad.

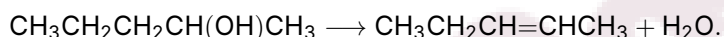
Cuestión 5B · Reacciones orgánicas

a) La adición de un equivalente de HBr al propino sigue la orientación de Markovnikov:



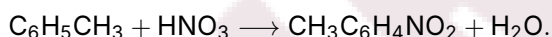
Propino + bromuro de hidrógeno $\rightarrow$ 2-bromoprop-1-eno.

b) El ácido sulfúrico y el calor favorecen la eliminación de agua del pentan-2-ol. Se forma principalmente el alqueno más sustituido, pent-2-eno; también puede aparecer pent-1-eno:



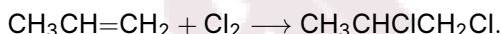
Pentan-2-ol $\rightarrow$ pent-2-eno + agua (producto principal).

c) La nitración sustituye un H del anillo aromático por el grupo nitro. El metilo dirige principalmente a las posiciones orto y para:



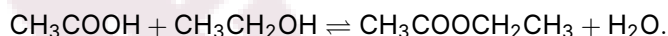
Tolueno + ácido nítrico $\rightarrow$ una mezcla de orto- y para-nitrotolueno (con predominio del isómero para) + agua.

d) El cloro se adiciona a los dos carbonos del doble enlace:



Propeno + cloro $\rightarrow$ 1,2-dicloropropano.

e) Un ácido carboxílico y un alcohol forman un éster y agua en medio ácido:



Ácido etanoico (acético) + etanol $\rightleftharpoons$ etanoato de etilo + agua.