

Resolución razonada de los cuatro problemas del bloque A y de las seis cuestiones del bloque B.

Bloque A · Estequiometría, ácido-base y termoquímica

Problema 1 · Obtención de acetileno a partir de carburo de calcio

La ecuación ya está ajustada: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$. De los 50 g de material, solo el 80% es carburo de calcio, es decir, 40 g. Su masa molar es 64 g mol^{-1} , luego

$$n(\text{CaC}_2) = \frac{40}{64} = 0,625 \text{ mol.}$$

La ecuación muestra que por cada mol de CaC_2 se consumen dos de agua y se forma uno de acetileno:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,25 \text{ mol}, \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 1,25(18) = 22,5 \text{ g}; \quad n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,625 \text{ mol.}$$

A 30°C , $T = 303 \text{ K}$, y $740 \text{ mmHg} = 740/760 \text{ atm}$:

$$V(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,625)(0,082)(303)}{740/760} = 15,95 \text{ L.}$$

El hidróxido de calcio se forma en proporción 1:1 con CaC_2 :

$$m(\text{Ca(OH)}_2) = (0,625)(40 + 2(16 + 1)) = 46,25 \text{ g.}$$

$m(\text{H}_2\text{O}) = 22,5 \text{ g}; \quad V(\text{C}_2\text{H}_2) = 15,95 \text{ L}; \quad m(\text{Ca(OH)}_2) = 46,25 \text{ g}$

Problema 2 · Disolución de ácido metanoico

La concentración inicial de HCOOH es

$$C_0 = \frac{1,15/46}{0,250} = 0,100 \text{ M.}$$

Si $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ en el equilibrio, $K_a = x^2/(C_0 - x)$:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 4,373 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = -\log x = 2,36.$$

El resultado tabulado 2,35 corresponde a un redondeo aproximado.

$\text{pH} \approx 2,36$

En 9 mL de esta disolución hay $0,009(0,100) = 9,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido. Los 6 mL de NaOH contienen exactamente $0,006(0,15) = 9,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de OH^- . Se neutraliza el ácido y queda formiato de sodio. El ion formiato es la base conjugada de un ácido débil y se hidroliza formando OH^- , así que la disolución final es básica. El resultado impreso que la clasifica como ácida es incompatible con la igualdad de moles de ácido y base.

La disolución resultante es básica.

Problema 3 · Reacción de hidracina y tetraóxido de dinitrógeno

La entalpía estándar de reacción es la suma de las entalpías de formación de los productos menos la de los reactivos. Como N_2 y H_2 son elementos en su estado estándar, sus entalpías de formación son cero:

$$\Delta H_r^\circ = 4(-241,82) - [3(50,63) + 9,16] = -1128,33 \text{ kJ}$$

por cada reacción tal como está escrita, es decir, por cada 3 mol de N_2H_4 . La reacción es exotérmica. La masa de hidracina tiene masa molar 32 g mol^{-1} :

$$n(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{4500}{32} = 140,625 \text{ mol}, \quad \xi = \frac{140,625}{3} = 46,875.$$

Así,

$$Q = \xi \Delta H_r^\circ = (46,875)(-1128,33) = -5,289 \cdot 10^4 \text{ kJ} = -1,264 \cdot 10^4 \text{ kcal}.$$

Se liberan $5,289 \cdot 10^4$ kJ de calor (la equivalencia en kcal difiere ligeramente del valor impreso).

$$\Delta H_r^\circ = -1128,33 \text{ kJ por ecuación; } Q \approx -5,289 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

Los productos gaseosos suman $4 + 2 + 4 = 10$ moles por avance. Para la muestra se forman $10(46,875) = 468,75$ mol de gas. A 800°C , $T = 1073 \text{ K}$:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(468,75)(0,082)(1073)}{740/760} = 4,236 \cdot 10^4 \text{ L}.$$

$$V_{\text{gases}} \approx 42\,358 \text{ L}$$

Problema 4 · Fórmula de un compuesto orgánico

De la combustión se obtienen

$$n_C = \frac{8,8}{44} = 0,200 \text{ mol}, \quad n_H = 2 \frac{5,4}{18} = 0,600 \text{ mol}.$$

La masa de C y H en la muestra es $0,2(12) + 0,6(1) = 3,0 \text{ g}$; por diferencia, hay $4,6 - 3,0 = 1,6 \text{ g}$ de O, equivalentes a $0,100 \text{ mol}$. La proporción $C : H : O = 2 : 6 : 1$ da la fórmula empírica $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Con $P = 780/760 \text{ atm}$, $V = 5,80 \text{ L}$ y $T = 363 \text{ K}$, la masa molar experimental es

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(9,2)(0,082)(363)}{(780/760)(5,80)} \approx 46,0 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa de la fórmula empírica también es 46 g mol^{-1} , así que empírica y molecular coinciden. Dos compuestos compatibles son etanol y metoximetano (éter dimetilico).

$$\text{Fórmulas empírica y molecular: } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$$

Bloque B · Equilibrio, estructura y propiedades periódicas

Cuestión 1 · Vaporización y energía libre

A 25°C, la espontaneidad se determina con $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Convertimos la entropía a $0,1129 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$:

$$\Delta G_{298} = 38,0 - (298)(0,1129) = +4,36 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La vaporización no es espontánea a 25°C. En el equilibrio, $\Delta G = 0$, por lo que

$$T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{38,0}{0,1129} = 336,6 \text{ K} \approx 63,4^\circ\text{C}.$$

$$\Delta G_{298} > 0; \quad T_{\text{eq}} \approx 336,6 \text{ K}$$

Cuestión 2 · Radios atómicos y energías de ionización

El radio atómico aumenta al bajar en un grupo porque se añaden capas electrónicas y disminuye al avanzar en un período por el aumento de la carga nuclear efectiva. La primera energía de ionización suele variar en sentido opuesto.

b) Ne y F pertenecen al período 2; Ne es menor por su mayor carga nuclear efectiva. En el período 3, el radio decrece desde Mg hasta S: $r(\text{S}) < r(\text{Si}) < r(\text{Mg})$. K, del período 4, es el mayor:

$$\text{Ne} < \text{F} < \text{S} < \text{Si} < \text{Mg} < \text{K}.$$

c) En orden creciente de primera energía de ionización:

$$\text{K} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{S} < \text{P} < \text{Ne}.$$

K tiene la menor por ser un alcalino; Al queda por debajo de Mg porque su electrón $3p$ se extrae más fácilmente que uno $3s$. S presenta una pequeña anomalía respecto de P: en $3p^4$ hay un par de electrones en un orbital, cuya repulsión facilita la extracción frente a la configuración semillena $3p^3$ de P.

Cuestión 3 · Estructura de Lewis, geometría y polaridad

- N_2O : estructura lineal principal: $\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{O}^-$; el dipolo no se cancela y la molécula es polar.
- SiCl_4 : cuatro enlaces Si-Cl, cuatro pares libres en cada Cl; geometría tetraédrica simétrica y molécula apolar.
- OF_2 : el O central tiene dos enlaces y dos pares libres; estructura angular y molécula polar.
- BCl_3 : tres enlaces B-Cl, sin pares libres en B; trigonal plana y apolar por simetría.

Cuestión 4 · Velocidades de reacción

Para $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, la velocidad común de reacción es

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}.$$

Si el hidrógeno desaparece a $0,09 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, entonces $v = 0,09/3 = 0,030 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El nitrógeno desaparece a esa velocidad y el amoníaco se forma al doble:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0,030, \quad \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 0,060 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$v_{\text{consumo de N}_2} = 0,030; \quad v_{\text{formación de NH}_3} = 0,060 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La constante cinética no depende de las concentraciones de reactivos ni de productos: bajo unas condiciones dadas, depende de la temperatura (y de la presencia de catalizador). Las concentraciones determinan la velocidad instantánea a través de la ley de velocidad.

Cuestión 5 · Compatibilidad de disoluciones con recipientes metálicos

Una disolución puede oxidar el metal del recipiente si $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{reducción del catión}}^{\circ} - E_{\text{reducción del metal}}^{\circ} > 0$.

- Con Cu^{2+}/Cu (+0,34 V), el aluminio da $E^{\circ} = 0,34 - (-1,67) = +2,01 \text{ V}$ y el cinc +1,08 V: ambos reaccionan, por lo que no son recipientes adecuados. Para la plata, $E^{\circ} = 0,34 - 0,80 = -0,46 \text{ V}$; no hay reacción espontánea y sí puede guardarse.
- Con Fe^{2+}/Fe (-0,44 V), el aluminio da +1,23 V y el cinc +0,30 V: ambos reaccionan. El cobre da -0,78 V, así que no desplaza al hierro y puede usarse.

La posible capa pasivante de óxido de aluminio puede ralentizar la reacción real, aunque la predicción termodinámica indica que es espontánea.

Cuestión 6 · Nomenclatura orgánica

a)

- 3,4-dimetilpentano: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. Al numerar desde el extremo más próximo a las ramificaciones, el nombre preferido es 2,3-dimetilpentano.
- 4-cloropentanal: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.
- Metilbenceno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.
- Etilpropil éter: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- Etilmetilamina: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$.

b)

- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$: 3,4-dimetilpent-1-eno.
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$: 3-metilbutan-2-ol.
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$: ácido 3-metilbutanoico.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: propanoato de propilo.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 1-etoxipropano.