

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

Bloque A · Ácido-base y termoquímica

Problema 1 · pH y mezcla de disoluciones

El HCl y el NaOH son electrolitos fuertes, por lo que suponemos que se disocian completamente. Para un ácido fuerte monoprotónico, $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ y $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. Para la disolución A:

$$\text{pH}_A = -\log(0,15) = 0,824.$$

Para la base B, $[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$, de donde $\text{pOH} = 1$ y, a 25°C , $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pH}_B = 14 - 1 = 13.$$

Al mezclar, comparamos los moles de ácido y base porque reaccionan en proporción 1 : 1:

$$n(\text{HCl}) = 0,15(0,080) = 0,0120 \text{ mol}, \quad n(\text{NaOH}) = 0,10(0,100) = 0,0100 \text{ mol}.$$

Quedan 0,0020 mol de ácido en un volumen total de 0,180 L. Por tanto,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0020}{0,180} = 0,01111 \text{ M}, \quad \text{pH} = -\log(0,01111) = 1,95.$$

$$\boxed{\text{pH}_A = 0,824, \quad \text{pH}_B = 13, \quad \text{pH}_{\text{mezcla}} \approx 1,95}$$

Problema 2 · Síntesis de ácido acético

La ecuación de síntesis es $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$. Con entalpías de formación,

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = -485 - [-238 + (-110)] = -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo negativo indica que la reacción es exotérmica. Para hallar el calor hay que identificar el reactivo limitante: $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$ y $M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{50\,000}{32} = 1562,5 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = \frac{30\,000}{28} = 1071,4 \text{ mol}.$$

La proporción es 1 : 1, así que el CO es limitante. Con un rendimiento del 80%, la cantidad que realmente reacciona es $0,80(1071,4) = 857,1 \text{ mol}$. El calor liberado resulta

$$Q = n\Delta H_r^\circ = (857,1)(-137) = -1,1743 \cdot 10^5 \text{ kJ}.$$

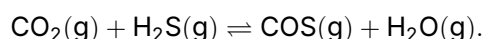
El resultado impreso de $-1,1743 \cdot 10^4 \text{ kJ}$ corresponde a usar 3 kg de CO; con los 30 kg que aparecen en el enunciado, el valor es diez veces mayor.

$$\boxed{\Delta H_r^\circ = -137 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q \approx -1,17 \cdot 10^5 \text{ kJ}}$$

Bloque B · Equilibrio químico y reacciones redox

Problema 1 · Equilibrio entre dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno

La reacción tiene proporción 1 : 1 : 1 : 1:



Inicialmente, $n(\text{CO}_2) = 4,4/44 = 0,10 \text{ mol}$. Si se forman 0,01 mol de agua, el avance es 0,01 mol y, por estequiometría, en el equilibrio hay 0,09 mol de CO_2 y 0,01 mol de COS. Para hallar el H_2S restante usamos la presión total medida:

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(10)(2,5)}{(0,082)(610,15)} = 0,499 \text{ mol}.$$

Como la suma de los otros tres gases es 0,11 mol, $n(\text{H}_2\text{S}) = 0,389$ mol. Las concentraciones de equilibrio se obtienen dividiendo cada cantidad por 2,5 L:

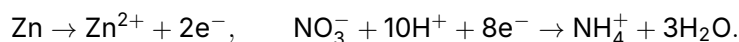
$$K_c = \frac{[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(0,01/2,5)^2}{(0,09/2,5)(0,389/2,5)} = 2,85 \cdot 10^{-3}.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0$, se cumple $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c$ en valor numérico. El dato $K_c = 0,037$ impreso no concuerda con la presión total de 10 atm: daría un valor similar si se tomara $n(\text{H}_2\text{S}) \approx 0,03$ mol, cantidad incompatible con dicha presión.

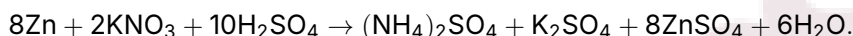
$$n_{\text{eq}}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{COS}, \text{H}_2\text{O}) = (0,09, 0,389, 0,01, 0,01) \text{ mol}; \quad K_c = K_p \approx 2,85 \cdot 10^{-3}$$

Problema 2 · Reducción de nitrato con cinc

El cinc se oxida de 0 a +2, mientras que el nitrógeno del nitrato se reduce de +5 a -3 en el ion amonio. Las semirreacciones en medio ácido son



Al multiplicar la oxidación por cuatro y añadir los iones espectadores para escribir la ecuación molecular, se obtiene



Cada nitrato acepta 8 electrones; como se reducen dos nitratos en la ecuación ajustada, se transfieren 16 electrones en total. El cinc actúa como reductor.

La proporción es 4 mol Zn por cada 1 mol KNO_3 . La masa molar del nitrato potásico es 101 g mol^{-1} :

$$n(\text{KNO}_3) = \frac{45,45}{101} = 0,450 \text{ mol}, \quad m(\text{Zn}) = 4(0,450)(65,3) = 117,54 \text{ g}.$$

$$m(\text{Zn}) = 117,54 \text{ g}; \quad \text{reductor: Zn}; \quad 8e^- \text{ por nitrato } (16e^- \text{ en la ecuación})$$

Bloque C · Estructura, propiedades y nomenclatura

Cuestión 1 · Geometría molecular

Según el modelo RPECV, los pares electrónicos alrededor del átomo central se disponen para reducir sus repulsiones. En CH_4 hay cuatro pares enlazantes y ningún par libre; tanto la disposición electrónica como la geometría molecular son tetraédricas. En PCl_3 hay tres pares enlazantes y uno libre: la disposición electrónica es tetraédrica, pero la forma molecular es piramidal trigonal. En SF_6 hay seis pares enlazantes y ninguno libre; la geometría es octaédrica.

Molécula	Pares enlazantes	Pares libres centrales	Geometría molecular
CH_4	4	0	tetraédrica
PCl_3	3	1	piramidal trigonal
SF_6	6	0	octaédrica

Cuestión 2 · Tendencias periódicas

Na, Mg, Al, Si, P y Cl aparecen en ese orden creciente de número atómico dentro del tercer periodo. Al avanzar por un periodo aumenta la carga nuclear efectiva y disminuye el carácter metálico; por eso el poder reductor y el carácter metálico siguen el orden inverso. La electronegatividad aumenta hacia la derecha. La afinidad electrónica presenta excepciones puntuales, así que usamos valores aproximados de energía liberada al captar un electrón (kJ mol^{-1}): $\text{Mg} \approx 0$, $\text{Al} \approx 43$, $\text{Na} \approx 53$, $\text{P} \approx 72$, $\text{Si} \approx 134$ y $\text{Cl} \approx 349$.

Poder reductor, de mayor a menor: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Si} > \text{P} > \text{Cl}$,

Carácter metálico, de mayor a menor: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Si} > \text{P} > \text{Cl}$,

Electronegatividad, de menor a mayor: $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Si} < \text{P} < \text{Cl}$,

Afinidad electrónica, de menor a mayor: $\text{Mg} < \text{Al} < \text{Na} < \text{P} < \text{Si} < \text{Cl}$.

Cuestión 3 · Equilibrio de formación del amoníaco

En $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ el número de moles gaseosos disminuye de cuatro a dos y $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}$. Al reducir el volumen aumenta la presión, de modo que el equilibrio se desplaza al lado con menos gas, hacia el amoníaco.

Al aumentar la temperatura se favorece el sentido endotérmico, que es el inverso, y disminuye la cantidad de NH_3 . El catalizador no cambia la composición de equilibrio; solo hace que se alcance antes.

Cuestión 4 · Teorías ácido-base y bases conjugadas

Según Arrhenius, un ácido aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en agua y una base aumenta $[\text{OH}^-]$. Según Brønsted-Lowry, el ácido dona un protón y la base lo acepta, definición que se aplica también fuera de disoluciones acuosas. Las bases conjugadas se obtienen al quitar un protón: ClO_4^- , F^- y ClO^- . La base conjugada es más débil cuanto más fuerte es su ácido; usando los K_a dados,

$$K_a(\text{HClO}_4) \gg K_a(\text{HF}) = 7 \cdot 10^{-4} > K_a(\text{HClO}) = 3,2 \cdot 10^{-8},$$

por lo que la fuerza básica creciente es $\text{ClO}_4^- < \text{F}^- < \text{ClO}^-$.

Cuestión 5 · Formulación y nomenclatura

a) Formulación. El sulfato es SO_4^{2-} y el sodio Na^+ , luego sulfato de sodio es Na_2SO_4 . Óxido de aluminio: Al_2O_3 . Ácido hipoyodoso: HIO . 2-pentanol: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Etil-metil-amina: $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$.

b) Nomenclatura. NaH_2PO_4 es dihidrogenofosfato de sodio; PbO_2 , óxido de plomo(IV); BeCl_2 , cloruro de berilio; CH_3CONH_2 , etanamida; y $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, pent-2-eno.

Cuestión 6 · Reacción de metales con ácido clorhídrico

Un metal desplaza al hidrógeno de un ácido si su potencial estándar de reducción es menor que 0 V, el del par H^+/H_2 . Para la reacción, $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$.

$$2\text{K} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{H}_2 : E^\circ = 0 - (-2,92) = 2,92 \text{ V},$$

$$\text{Cd} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2 : E^\circ = 0 - (-0,40) = 0,40 \text{ V}.$$

El potasio y el cadmio reaccionan espontáneamente con HCl ; la plata no, porque $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ y la reacción de oxidación de Ag por H^+ tendría potencial negativo.