

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

Bloque A · Ácido-base, equilibrio y reacciones redox

Problema 1A · Ácido benzoico y neutralización

La masa molar del ácido benzoico, $C_7H_6O_2$, es $7(12) + 6(1) + 2(16) = 122 \text{ g mol}^{-1}$. En 500 mL hay

$$n = \frac{1,83}{122} = 0,0150 \text{ mol}, \quad C_0 = \frac{0,0150}{0,500} = 0,0300 \text{ M}.$$

Como es un ácido débil, llamamos $x = [H_3O^+]$ en el equilibrio. Para $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$,

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = 6,4 \cdot 10^{-5}, \quad x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 1,354 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Así, $pH = -\log x = 2,87$. La aproximación habitual $x \ll C_0$ da 2,86, valor que aparece redondeado en el enunciado; la resolución cuadrática da 2,87.

$pH \approx 2,87$

Al mezclar, los moles iniciales de ácido y de hidróxido son iguales:

$$n(HA) = (0,015)(0,0300) = 4,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}, \quad n(OH^-) = (0,009)(0,05) = 4,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Se neutraliza todo el ácido y queda benzoato de sodio, sal de una base fuerte y un ácido débil. El benzoato se hidroliza produciendo OH^- ; con $K_b = K_w/K_a = 1,56 \cdot 10^{-10}$ y $C = 4,50 \cdot 10^{-4}/0,024 = 0,01875 \text{ M}$, resulta $[OH^-] \approx \sqrt{K_b C} = 1,71 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Por tanto, la disolución es básica ($pH \approx 8,23$).

La disolución final es básica.

Problema 1B · Solubilidad del fluoruro de calcio

Para $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$, si la solubilidad molar es s , entonces $[Ca^{2+}] = s$ y $[F^-] = 2s$. Por ello,

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3, \quad s = \sqrt[3]{\frac{10^{-10}}{4}} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

$s = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Para que comience la precipitación, el producto iónico debe alcanzar K_{ps} . La concentración inicial de calcio es $(0,020 \text{ g L}^{-1})/(40 \text{ g mol}^{-1}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. En el umbral,

$$[F^-]_{\min} = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-10}}{5,00 \cdot 10^{-4}}} = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Cada mol de NaF aporta un mol de F^- ; por litro se necesitan $4,47 \cdot 10^{-4}(23 + 19) = 0,0188 \text{ g}$ de NaF.

$m(\text{NaF}) \approx 0,0188 \text{ g L}^{-1}$

Problema 2 · Equilibrio de desplazamiento del gas de agua

La reacción es $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ y $K_c = 0,14$. Inicialmente hay $11/44 = 0,250$ mol de CO_2 y $0,5/2 = 0,250$ mol de H_2 . Si reaccionan x moles, la tabla de equilibrio en moles es

	CO_2	H_2	CO	H_2O
inicial	0,250	0,250	0	0
equilibrio	$0,250 - x$	$0,250 - x$	x	x

Como todos los componentes ocupan el mismo volumen, este se cancela en el cociente:

$$0,14 = \frac{x^2}{(0,250 - x)^2}, \quad x = 0,0681 \text{ mol.}$$

Por tanto, en el primer equilibrio hay 0,1819 mol de cada reactivo y 0,0681 mol de cada producto.

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 0,182 \text{ mol}; \quad n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0681 \text{ mol}$$

Al añadir otros 0,250 mol de CO_2 , justo antes del nuevo desplazamiento hay 0,4319 mol de CO_2 , 0,1819 de H_2 y 0,0681 de cada producto. El equilibrio se desplaza a la derecha. Si avanzan y moles,

$$0,14 = \frac{(0,0681 + y)^2}{(0,4319 - y)(0,1819 - y)}.$$

La solución físicamente válida es $y = 0,0260$ mol. Sustituyéndola en las cantidades de equilibrio,

$$n(\text{CO}_2) = 0,4059, \quad n(\text{H}_2) = 0,1559, \quad n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0941 \quad (\text{mol}).$$

Estos valores satisfacen de nuevo $K_c = 0,14$. Difieren de los resultados impresos en el enunciado, que no verifican la constante de equilibrio con los datos proporcionados.

$$0,406 \text{ mol } \text{CO}_2; \quad 0,156 \text{ mol } \text{H}_2; \quad 0,0941 \text{ mol } \text{CO y } \text{H}_2\text{O}$$

Problema 3 · Disolución comercial de peróxido de hidrógeno

Tomamos como base 1,000 L de disolución. Su masa es 1017 g por la densidad, y el 33% corresponde a 335,61 g de H_2O_2 . Como su masa molar es 34 g mol^{-1} ,

$$C = \frac{335,61/34}{1,000} = 9,87 \text{ M.}$$

En esa base también hay $0,67(1017) = 681,39 \text{ g}$ de agua, es decir, 37,855 mol. Las fracciones molares se calculan dividiendo los moles de cada componente entre el total:

$$\chi(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{9,871}{9,871 + 37,855} = 0,207, \quad \chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,793.$$

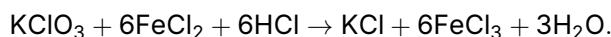
Para preparar 100 mL a 0,2 M, usamos la conservación de moles de soluto en una dilución, $C_1 V_1 = C_2 V_2$:

$$V_1 = \frac{(0,2)(100 \text{ mL})}{9,87} = 2,03 \text{ mL.}$$

$$C = 9,87 \text{ M}; \quad \chi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,207; \quad \chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,793; \quad V_1 \approx 2,03 \text{ mL}$$

Problema 4 · Redox entre clorato y hierro(II)

El cloro del clorato pasa de número de oxidación +5 a -1 y gana $6e^-$. Cada ion Fe^{2+} cede un electrón al convertirse en Fe^{3+} ; por eso hacen falta seis iones Fe^{2+} por cada clorato. Al completar el ajuste en medio ácido,



Las cantidades iniciales son

$$n(\text{KClO}_3) = (0,025)(0,15) = 0,00375 \text{ mol}, \quad n(\text{FeCl}_2) = \frac{1}{55,8 + 2(35,5)} = 0,00789 \text{ mol.}$$

Para consumir todo el clorato se requerirían $6(0,00375) = 0,0225$ mol de FeCl_2 , cantidad superior a la disponible; FeCl_2 es el reactivo limitante. La ecuación muestra que seis moles de FeCl_2 producen un mol de KCl :

$$\begin{aligned} m(\text{KCl}) &= \frac{0,00789}{6}(74,6) \\ &= 0,0981 \text{ g.} \end{aligned}$$

El resultado impreso de 0,0995 g no coincide con las masas atómicas que da el enunciado.

$$m(\text{KCl}) \approx 0,0981 \text{ g}$$

Bloque B · Estructura atómica, enlace, equilibrio y química ambiental

Cuestión 1A · Configuraciones electrónicas

Los elementos del mismo grupo tienen el mismo número de electrones de valencia en su configuración fundamental. Así se emparejan Be y Mg, con ns^2 , y N y P, con ns^2np^3 ; también Li y Na, con ns^1 . La quinta configuración aparece impresa como $1s^2, 2s^2, 2p^3, 3s^2, 3p^3$. La configuración fundamental esperada para el fósforo es $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$; parece faltar el exponente 6 en el enunciado, y esa es la interpretación usada en el emparejamiento.

configuración	elemento representado (previsto)
$1s^2, 2s^2$	Be
$1s^2, 2s^2, 2p^3$	N
$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$	Mg
$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$	Na
$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$	P
$1s^2, 2s^1$	Li

Los pares son Be–Mg, N–P y Li–Na.

En las afirmaciones, (1) es falsa: los elementos de un grupo tienen igual número de electrones de valencia, pero distintos números atómicos. (2) es falsa: en un mismo período cambian los electrones de valencia y no todos los elementos forman compuestos de fórmulas análogas. (3) es falsa: en un átomo neutro el número de electrones siempre coincide con el de protones, que es Z . (4) es verdadera: O^{2-} y Ne son isoelectrónicos, y la menor carga nuclear efectiva del ion O^{2-} hace que su nube electrónica sea más extensa.

Pares: Be–Mg, N–P y Li–Na; afirmaciones: F, F, F, V.

Cuestión 1B · Espontaneidad y signos de ΔH y ΔS

A temperatura y presión constantes, el criterio es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$.

(I) Con $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, ambos términos hacen negativo ΔG , por lo que es espontáneo a toda temperatura.

(II) Con $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, ambos términos lo hacen positivo y no es espontáneo a ninguna temperatura.

(III) Si ambos son negativos, es espontáneo a temperatura suficientemente baja, cuando domina el término entálpico. (IV) Si ambos son positivos, puede ser espontáneo a temperatura suficientemente alta, cuando $T\Delta S$ supera a ΔH .

I: siempre; II: nunca; III: a baja T ; IV: a alta T .

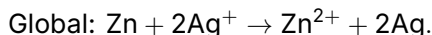
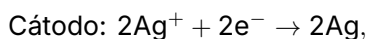
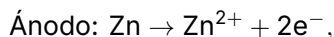
Cuestión 2 · Fuerzas intermoleculares

En el agua, los enlaces O–H son muy polares y el hidrógeno enlazado a oxígeno puede interactuar con pares electrónicos libres de otras moléculas. Por eso predominan los puentes de hidrógeno, además de las fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión.

El etanol tiene grupo O–H y sus moléculas pueden formar puentes de hidrógeno entre sí. El dimetil éter posee oxígeno con pares libres, pero no un enlace O–H que le permita donar ese puente entre moléculas iguales. Por ello las fuerzas intermoleculares del etanol son más intensas y su punto de ebullición es mayor.

Cuestión 3 · Pila de cinc y plata

Comparamos los potenciales estándar de reducción: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ es mayor que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. La plata se reduce en el cátodo y el cinc se oxida en el ánodo:



La f.e.m. estándar es la diferencia entre el potencial de reducción del cátodo y el del ánodo:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}.$$

$\text{Ánodo: Zn; cátodo: Ag; } E^\circ_{\text{pila}} = 1,56 \text{ V}$

Cuestión 4 · Desplazamiento de equilibrios

El principio de Le Châtelier indica que un sistema en equilibrio evoluciona en el sentido que contrarresta el cambio impuesto. La temperatura favorece el sentido endotérmico al aumentarla; la presión favorece el lado con menos moles gaseosos.

(1) Se quiere aumentar SO_3 . La reacción directa es exotérmica ($\Delta H < 0$) y pasa de 3 a 2 moles de gas; conviene disminuir la temperatura y aumentar la presión: opción b.

(2) Se quiere aumentar CH_3OH . La reacción directa es endotérmica y pasa de 3 a 2 moles de gas; conviene aumentar tanto la temperatura como la presión: opción a.

(3) Se quiere aumentar NH_3 , que está en los reactivos. La reacción directa es endotérmica y pasa de 2 a 4 moles gaseosos, así que para desplazar el equilibrio a la izquierda hay que disminuir la temperatura y aumentar la presión: opción b.

$(1) \text{ b; } (2) \text{ a; } (3) \text{ b}$

Cuestión 5 · Lluvia ácida y ozono

El agua de lluvia natural disuelve CO_2 atmosférico y presenta un pH cercano a 5,6. Se considera ácida cuando el pH baja aproximadamente a 5 o menos porque ese valor indica una acidez mayor que la atribuible al CO_2 disuelto.

Los principales precursores de la lluvia ácida son los óxidos de azufre (SO_2 y SO_3) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Se emiten, sobre todo, al quemar carbón, petróleo y otros combustibles en centrales, industrias y vehículos; en la atmósfera se transforman en ácidos sulfúrico y nítrico.

El ozono estratosférico absorbe radiación ultravioleta dañina y protege a los seres vivos. En cambio, el ozono troposférico es un contaminante irritante que perjudica el aparato respiratorio y la vegetación.

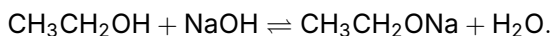
Cuestión 6 · Reacciones orgánicas

a) En la adición al doble enlace, un H y un Cl se unen a los dos carbonos del eteno:



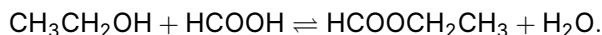
Se obtiene cloroetano.

b) La ecuación ácido-base formal es un equilibrio entre el etanol y el ion hidróxido:



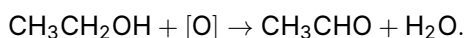
Se forman etóxido de sodio y agua; en disolución acuosa no se considera una conversión completa, pues el etóxido también reacciona con el agua.

c) El ácido metanoico y el etanol forman un éster y agua en una esterificación reversible:



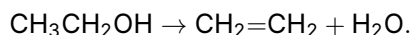
Los productos son metanoato de etilo y agua.

d) Un oxidante puede transformar el etanol primero en etanal:



Si la oxidación continúa, el etanal pasa a ácido etanoico: $\text{CH}_3\text{CHO} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

e) El calentamiento de etanol en condiciones de deshidratación produce eteno y agua:



Para favorecer esta eliminación se emplea un medio ácido y temperatura elevada.

$\text{cloroetano; etóxido de sodio; metanoato de etilo; etanal; eteno}$