

Resolución razonada de todas las cuestiones y problemas del enunciado.

Cuestión A.1 · Propiedades periódicas

a) Configuración electrónica

El aluminio tiene 13 electrones y el magnesio 12. Sus configuraciones son



b) Radio atómico

Ambos están en el periodo 3. Al avanzar de izquierda a derecha aumenta la carga nuclear efectiva y los electrones son atraídos con más fuerza. Por ello, el radio del Mg es mayor que el del Al. **c) Segunda energía de ionización del Al**

La primera ionización elimina el electrón $3p$: $\text{Al} : [\text{Ne}]3s^2 3p^1 \rightarrow \text{Al}^+ : [\text{Ne}]3s^2$. La segunda debe arrancar un electrón $3s$, más ligado al núcleo que el electrón $3p$ eliminado primero; además, se extrae de un catión. Así, la segunda energía de ionización es mayor que la primera. **d) Energía disponible para ionizar Mg**

Para ionizar un mol de átomos de Mg gaseosos se necesitan 738,1 kJ. Como $500 < 738,1$, esa energía no basta para ionizar completamente un mol. **Cuestión A.2 · Carácter ácido, básico o neutro**

a) Ácido acético y NaOH en proporción estequiométrica

Los moles iniciales son $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,100 \cdot 0,2 = 0,020$ y $n(\text{NaOH}) = 0,200 \cdot 0,1 = 0,020$ mol. Se neutralizan por completo:



Queda acetato, base conjugada de un ácido débil; se hidroliza formando OH^- . La disolución resultante es básica. **b) Amoníaco**

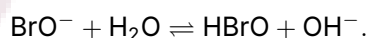
El amoníaco reacciona con el agua según $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Al producirse iones hidróxido, la disolución es básica. **c) Ácido clorhídrico y NaOH**

Hay $0,100 \cdot 0,2 = 0,020$ mol de HCl y $0,150 \cdot 0,2 = 0,030$ mol de NaOH. Tras la neutralización sobra 0,010 mol de NaOH en 0,250 L:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,010}{0,250} = 0,040 \text{ M}, \quad p\text{OH} = -\log(0,040) = 1,40, \quad p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 12,60.$$

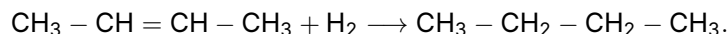
La disolución es básica. **d) Hipobromito de sodio**

El ion Na^+ no hidroliza, pero el hipobromito es la base conjugada del ácido débil HBrO:



Se forman iones hidróxido, así que la disolución es básica. **Cuestión A.3 · Reacciones orgánicas**

- a) La hidrogenación añade hidrógeno al doble enlace, en presencia de un catalizador:



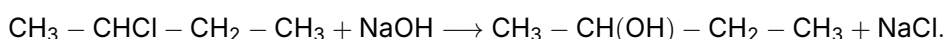
El producto es butano; se trata de una adición.

- b) Un oxidante fuerte transforma el alcohol primario en ácido carboxílico:



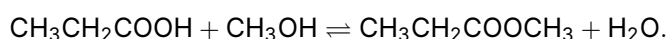
Pentan-1-ol se oxida a ácido pentanoico.

- c) En medio acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro:



Se forman butan-2-ol y cloruro de sodio; es una sustitución nucleófila.

- d) La esterificación entre ácido propanoico y metanol es



Se forman propanoato de metilo y agua.

Problema A.4 · Equilibrio de descomposición del agua

Para $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta n = 3 - 2 = 1$, y se cumple $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$. **a) Cálculo de K_c**

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{4,2 \cdot 10^{-5}}{0,082 \cdot 2600} = 1,97 \cdot 10^{-7}.$$

b) Moles de oxígeno en el equilibrio

Llamamos x a los moles de oxígeno formados. La tabla de avance es

	H_2O	H_2	O_2
n_{inicial}	1	0	0
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - 2x$	$2x$	x

Con $q = RT/V = 0,082 \cdot 2600/100 = 2,132 \text{ atm mol}^{-1}$, las presiones parciales son $p_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - 2x)q$, $p_{\text{H}_2} = 2xq$ y $p_{\text{O}_2} = xq$. Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$4,2 \cdot 10^{-5} = \frac{(2xq)^2(xq)}{[(1 - 2x)q]^2} = \frac{4x^3q}{(1 - 2x)^2}.$$

La solución física, con $0 < x < 0,5$, es $x = 0,0166 \text{ mol}$. Por tanto,

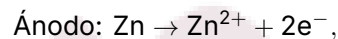
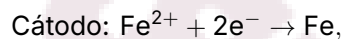
$$n_{\text{equilibrio}}(\text{O}_2) \simeq 0,017 \text{ mol}$$

c) Efecto de reducir el volumen

Al disminuir el volumen aumenta la presión. El equilibrio se desplaza hacia el lado con menor número de moles gaseosos: a la izquierda, donde hay 2 moles de gas frente a 3. **Problema A.5 · Pila Zn/Fe y reacción del zinc**

a) Potencial de la pila

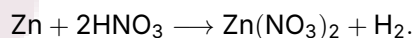
El potencial de reducción del hierro es mayor, así que Fe^{2+} se reduce en el cátodo y el zinc se oxida en el ánodo:



$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,44) - (-0,76) = 0,32 \text{ V}.$$

b) Zinc y ácido nítrico

La masa de zinc puro es $317,5 \cdot 0,90 = 285,75 \text{ g}$, es decir, $n(\text{Zn}) = 285,75/65,4 = 4,369 \text{ mol}$. Si se emplea el modelo escolar de desplazamiento de hidrógeno, el ajuste sería



La proporción de Zn a H_2 es 1:1. Aplicando el rendimiento del 80%, $n(\text{H}_2) = 4,369 \cdot 0,80 = 3,495 \text{ mol}$, y

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3,495 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 85,4 \text{ L}.$$

El resultado de 42,76 L impreso en el enunciado no se obtiene de esta proporción: equivale a dividir los moles de zinc entre 2 antes de aplicar el rendimiento. Además, el ácido nítrico es oxidante y, en condiciones reales, el producto de reducción del nitrato suele ser un óxido de nitrógeno, no H_2 ; el enunciado no especifica condiciones para fijar ese producto. Por ello, el apartado tiene una inconsistencia química y numérica.

$$V(\text{H}_2) = 85,4 \text{ L} \quad \text{si se adopta el modelo simplificado}$$

Cuestión B.1 · Estructura y fuerzas intermoleculares

a) Pares enlazantes y libres

En H_2O , el oxígeno forma dos enlaces O–H y mantiene dos pares libres. En PF_3 , el fósforo forma tres enlaces P–F y conserva un par libre. **b) Hibridación y geometría**

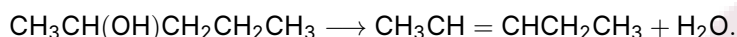
En ambos átomos centrales hay cuatro regiones electrónicas, por lo que se describe una hibridación sp^3 y una distribución electrónica tetraédrica. La geometría molecular del agua es angular; la de PF_3 , piramidal trigonal. **c) Polaridad**

El agua es polar: su geometría angular impide que se cancelen los dipolos O–H. PF_3 también es polar: su geometría piramidal hace que los dipolos P–F no se anulen. **d) Fuerzas intermoleculares**

El agua presenta puentes de hidrógeno, además de interacciones dipolo-dipolo y de London. PF_3 presenta fuerzas dipolo-dipolo y de London, pero no puentes de hidrógeno. **Cuestión B.2 · Reacciones orgánicas**

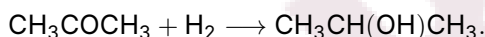
a) Deshidratación de pentan-2-ol

La eliminación de agua puede dar dos alquenos; predomina el más sustituido, pent-2-eno:



También puede formarse pent-1-eno en menor proporción. Es una eliminación; los productos orgánicos son pent-2-eno (mayoritario) y pent-1-eno (minoritario). **b) Reducción de propanona**

La adición de hidrógeno reduce el grupo carbonilo a alcohol secundario:



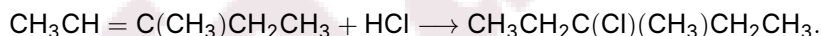
Propanona $\rightarrow$ propan-2-ol. **c) Propan-2-ol y ácido acético**

La esterificación es



Se forman propan-2-il etanoato (acetato de isopropilo) y agua. **d) Adición de HCl**

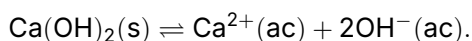
El protón se adiciona al carbono del doble enlace que deja el carbocatión más estable en el otro carbono. Así, el cloro queda en C3:



Se obtiene 3-cloro-3-metilpentano por adición.

Problema B.3 · Solubilidad del hidróxido de calcio

a) Equilibrio de solubilidad



Si su solubilidad molar es s , entonces $[\text{Ca}^{2+}] = s$ y $[\text{OH}^{-}] = 2s$. **b) Producto de solubilidad**

La masa molar del hidróxido es $40,1 + 2(16 + 1) = 74,1 \text{ g mol}^{-1}$. Convertimos la solubilidad dada a molar:

$$s = \frac{0,96 \text{ g L}^{-1}}{74,1 \text{ g mol}^{-1}} = 1,296 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

Por la estequiometría del equilibrio,

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 8,70 \cdot 10^{-6}.$$

c) pH de la disolución saturada

La concentración de hidróxido es $2s = 2,591 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Luego

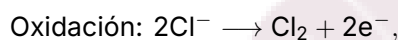
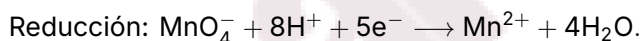
$$pOH = -\log(2s) = 1,587, \quad pH = 14 - pOH = 12,41.$$

d) Efecto de aumentar el pH

Aumentar el pH implica aumentar $[\text{OH}^{-}]$, ion común en el equilibrio. Para mantener constante K_{ps} , el equilibrio se desplaza hacia el sólido; la solubilidad disminuye. **Problema B.4 · Redox de cloruro y permanganato**

a) Semirreacciones y agentes redox

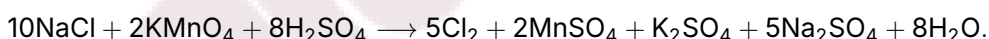
El cloruro se oxida a cloro y es el reductor. El manganeso del permanganato pasa de +7 a +2, por lo que MnO_4^{-} es el oxidante. En medio ácido:



Igualamos diez electrones (oxidación por 5 y reducción por 2):



La ecuación molecular ajustada es



b) Masa de NaCl para obtener cloro

La presión es $P = 750/760 = 0,9868 \text{ atm}$, el volumen es 1000 L y la temperatura $T = 303 \text{ K}$. Los moles de cloro que se recogen son

$$n_{\text{real}}(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{0,9868 \cdot 1000}{0,082 \cdot 303} = 39,72 \text{ mol}.$$

Con un rendimiento del 80%, la cantidad teórica correspondiente es $39,72/0,80 = 49,65 \text{ mol}$. La ecuación ajustada requiere 10 mol de NaCl por cada 5 mol de cloro, es decir, 2 mol de NaCl por mol de Cl_2 :

$$n(\text{NaCl}) = 2 \cdot 49,65 = 99,30 \text{ mol}, \quad m = 99,30 \cdot 58,5 = 5,81 \cdot 10^3 \text{ g}.$$

$$m(\text{NaCl}) = 5,81 \text{ kg}$$

Problema B.5 · Disolución de ácido peryódico

a) pH de HIO_4 0,10 M

El ácido es débil y monoprotónico: $\text{HIO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Si $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$, entonces $K_a = x^2/(0,10 - x) = 2,3 \cdot 10^{-2}$. Al resolver la ecuación de segundo grado se obtiene $x = 0,03782$ M, por lo que

$$\text{pH} = -\log(0,03782) = 1,42.$$

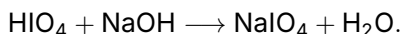
b) Preparación por dilución

Conservamos los moles de soluto: $C_1V_1 = C_2V_2$. Así,

$$V_1 = \frac{0,020 \cdot 250 \text{ mL}}{0,10} = 50 \text{ mL}.$$

c) Neutralización con NaOH

Los moles de ácido son $0,200 \cdot 0,10 = 0,020$ mol; los de base, $0,125 \cdot 0,16 = 0,020$ mol. Están en proporción 1:1 y se alcanza el punto de equivalencia:



El ion IO_4^- es la base conjugada de un ácido débil, por lo que se hidroliza ligeramente y el pH final es básico.

$\text{pH}_{\text{final}} > 7$