

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

Bloque 1 · Estructura atómica y enlace

Cuestión 1A · Configuración electrónica y energía de ionización

En una especie neutra, el número de electrones es su número atómico; en un ion se suma o se resta el número de electrones indicado por la carga.

- Cl tiene 17 electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
- P^{3-} tiene $15 + 3 = 18$ electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [Ar]$.
- Al^{3+} tiene $13 - 3 = 10$ electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 = [Ne]$.

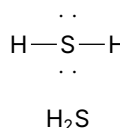
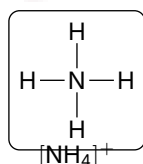
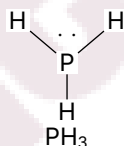
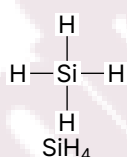
Los elementos P, Na, Si, Mg, S, Ar, Al y Cl pertenecen al período 3. Al avanzar por un período suele aumentar la primera energía de ionización porque crece la carga nuclear efectiva. Hay dos excepciones que conviene tener en cuenta: se arranca antes un electrón de $3p^1$ de Al que de $3s^2$ de Mg, y el apareamiento de un electrón en $3p^4$ hace que S tenga una energía ligeramente menor que P, cuya subcapa $3p^3$ está semillena.

$$E_i(\text{Na}) < E_i(\text{Al}) < E_i(\text{Mg}) < E_i(\text{Si}) < E_i(\text{S}) < E_i(\text{P}) < E_i(\text{Cl}) < E_i(\text{Ar})$$

Cuestión 1B · Lewis, geometría y polaridad

En el modelo de repulsión de pares electrónicos, los pares enlazantes y libres alrededor del átomo central se separan lo máximo posible; la forma de la molécula depende de la posición de los átomos.

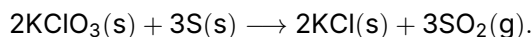
- SiH_4 : Si forma cuatro enlaces sencillos Si-H y no tiene pares libres. Su geometría es tetraédrica. Los cuatro enlaces son equivalentes y sus dipolos se cancelan, así que es apolar.
- PH_3 : P forma tres enlaces P-H y conserva un par libre. La geometría molecular es piramidal trigonal y los dipolos no se cancelan; es polar.
- NH_4^+ : N forma cuatro enlaces N-H y no tiene pares libres; la carga total es +1. Su estructura de Lewis se representa entre corchetes con esa carga y la geometría es tetraédrica.
- H_2S : S forma dos enlaces S-H y tiene dos pares libres. La geometría molecular es angular; los dipolos se suman y la molécula es polar.



Bloque 2 · Estequiometría y termoquímica

Problema 2A · Descomposición del clorato potásico con azufre

Para ajustar la reacción, igualamos primero K y Cl y luego el oxígeno y el azufre:



Las masas molares son $M(\text{KClO}_3) = 122,6 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g mol}^{-1}$. Las cantidades iniciales son

$$n(\text{KClO}_3) = \frac{15}{122,6} = 0,1223 \text{ mol}, \quad n(\text{S}) = \frac{7,5}{32,1} = 0,2336 \text{ mol}.$$

Por cada mol de KClO_3 se requieren $3/2$ mol de S; para consumir todo el clorato harían falta 0,1835 mol de S, que hay disponibles. Por tanto, KClO_3 es el reactivo limitante. La proporción $\text{KClO}_3:\text{KCl}$ es 1:1:

$$m(\text{KCl}) = 0,1223(39,1 + 35,5) = 9,13 \text{ g}.$$

Se forman $n(\text{SO}_2) = (3/2)(0,1223) = 0,1835 \text{ mol}$. A 300°C , $T = 573,15 \text{ K}$, y, al estar el recipiente inicialmente vacío, la presión final corresponde al SO_2 producido:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0,1835)(0,082)(573,15)}{0,5} = 17,3 \text{ atm}.$$

$m(\text{KCl}) = 9,13 \text{ g}, \quad P = 17,3 \text{ atm}$

Problema 2B · Combustión de etanol y octano

La entalpía de reacción se obtiene restando la suma de entalpías de formación de los reactivos a la de los productos, cada una multiplicada por su coeficiente estequiométrico. Las ecuaciones ajustadas son



Como $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$:

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2(-393,5) + 3(-285,8) - (-277,7) = -1366,7 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8(-393,5) + 9(-285,8) - (-250,1) = -5470,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Por gramo dividimos la entalpía molar por la masa molar: $M(\text{etanol}) = 46$ y $M(\text{octano}) = 114 \text{ g mol}^{-1}$.

$$q_{\text{etanol}} = \frac{-1366,7}{46} = -29,71 \text{ kJ g}^{-1}, \quad q_{\text{octano}} = \frac{-5470,1}{114} = -47,98 \text{ kJ g}^{-1}.$$

Así, por gramo, el octano libera más calor. Para comparar por mol de CO_2 , dividimos cada calor de combustión por los moles de CO_2 que produce un mol de combustible:

$$\frac{-1366,7}{2} = -683,35, \quad \frac{-5470,1}{8} = -683,76 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CO}_2.$$

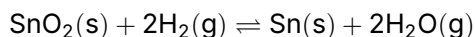
$\Delta H_c^\circ(\text{etanol}) = -1366,7, \quad \Delta H_c^\circ(\text{octano}) = -5470,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

$q_{\text{etanol}} = -29,71, \quad q_{\text{octano}} = -47,98 \text{ kJ g}^{-1}$

$q \text{ por mol de CO}_2 : -683,35 \text{ (etanol)}, -683,76 \text{ (octano) kJ mol}^{-1}$

Bloque 3 · Equilibrio y reacciones redox

Cuestión 3A · Equilibrio de reducción del óxido de estaño



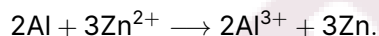
- **a) Aumentar la temperatura.** Al pasar de 400 K a 500 K, K_p aumenta de $2,54 \cdot 10^{-7}$ a $8,67 \cdot 10^{-5}$. El aumento de la constante indica que la temperatura favorece los productos; por tanto, aumenta la producción de Sn.
- **b) Aumentar el volumen.** En ambos lados hay dos moles gaseosos. Un cambio de volumen no favorece a ninguno de los lados y no desplaza el equilibrio.
- **c) Añadir H_2 .** Al aumentar la cantidad de un reactivo gaseoso, el sistema consume parte del H_2 añadido desplazándose a la derecha; se forma más Sn.
- **d) Añadir un catalizador.** Aumenta la velocidad de las reacciones directa e inversa por igual. El equilibrio se alcanza antes, pero su composición no cambia.

Cuestión 3B · Obtención de cinc por desplazamiento

Para que el metal reduzca Zn^{2+} espontáneamente, su potencial estándar de reducción debe ser más negativo que el de Zn^{2+}/Zn . De los dos metales propuestos, solo el aluminio cumple esta condición ($-1,68 < -0,76 \text{ V}$). El Al se oxida y Zn^{2+} se reduce:



Igualando los electrones intercambiados:



Así, Zn^{2+} es el oxidante porque gana electrones, y Al es el reductor porque los cede. En 100 mL de disolución 1 M hay 0,100 mol de Zn^{2+} . La proporción requiere $2/3$ mol de Al por mol de Zn^{2+} :

$$m(\text{Al}) = 0,100 \cdot \frac{2}{3} \cdot 27 = 1,80 \text{ g}.$$

Metal: Al; oxidante: Zn^{2+} ; reductor: Al; $m(\text{Al}) = 1,80 \text{ g}$

Bloque 4 · Equilibrio y ácido-base

Problema 4A · Disociación de la formamida

La presión inicial se debe únicamente a la formamida. Por la ecuación de los gases ideales, sus moles iniciales son

$$n_0 = \frac{PV}{RT} = \frac{(1,45)(200)}{(0,082)(400)} = 8,841 \text{ mol.}$$

Sea x la cantidad, en moles, que se disocia. La tabla de equilibrio para $\text{HCONH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CO}$ da $n_{\text{eq}} = (8,841 - x, x, x)$. Como el volumen es 200 L,

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{CO}]}{[\text{HCONH}_2]} = \frac{(x/200)^2}{(8,841 - x)/200} = 4,84.$$

De aquí, $x^2 + 968x - 8558,1 = 0$. La única solución físicamente posible es $x = 8,76$ mol (la otra raíz es negativa). Por tanto:

$$n(\text{HCONH}_2) = 8,841 - 8,76 = 0,08 \text{ mol}, \quad n(\text{NH}_3) = n(\text{CO}) = 8,76 \text{ mol.}$$

El grado de disociación es la fracción de formamida inicial que ha reaccionado:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} 100 = \frac{8,76}{8,841} 100 = 99,1\%.$$

Al añadir NH_3 , aumenta la concentración de un producto. El equilibrio se desplaza a la izquierda y se forma formamida; por ello, disminuye la cantidad disociada y también el grado de disociación.

$$n(\text{HCONH}_2) \approx 0,08 \text{ mol}; \quad n(\text{NH}_3) = n(\text{CO}) \approx 8,76 \text{ mol}; \quad \alpha \approx 99,1\%$$

Problema 4B · Ácido benzoico y neutralización

La masa molar del ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), es 122 g mol^{-1} . La concentración inicial del ácido es

$$C_0 = \frac{6,15/122}{0,600} = 0,08402 \text{ M.}$$

Del pH medido, la concentración de iones oxonio en equilibrio es $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,64} = 2,291 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Para el equilibrio $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$, $[\text{A}^-] = x$ y $[\text{HA}] = C_0 - x$, por lo que

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{(2,291 \cdot 10^{-3})^2}{0,08402 - 2,291 \cdot 10^{-3}} = 6,42 \cdot 10^{-5}.$$

En 5,0 mL hay $n(\text{HA}) = C_0 V = 0,08402(0,0050) = 4,201 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Los 4,2 mL de NaOH 0,1 M aportan $n(\text{OH}^-) = 0,1(0,0042) = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Las cantidades son iguales dentro del redondeo de los datos; se alcanza el punto de equivalencia y queda benzoato, base conjugada de un ácido débil. El anión benzoato reacciona con agua produciendo OH^- , por lo que la disolución es básica.

$$K_a = 6,42 \cdot 10^{-5}; \quad \text{la disolución final es básica}$$

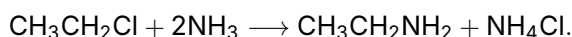
Bloque 5 · Formulación y química orgánica

Cuestión 5A · Formulación y nomenclatura

- a) 1,3-pentadiino: $\text{HC}\equiv\text{C} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_3$.
- b) 3-metil-2-butanol: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$.
- c) Etanoato de propilo: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- d) Ácido brómico: HBrO_3 .
- e) Hidrogenocarbonato de plata: AgHCO_3 .
- f) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$: etilmetilamina (N-metiletanamina).
- g) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$: 3-metilbutan-2-ona.
- h) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCH}_3$: 2-metilbut-2-eno.
- i) $\text{Ba}(\text{HS})_2$: hidrogenosulfuro de bario.
- j) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: dicromato de amonio.

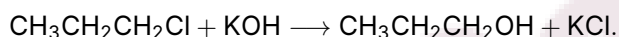
Cuestión 5B · Reacciones orgánicas

- a) Sustitución del cloro por el grupo amino:



Cloroetano + amoníaco $\rightarrow$ etanamina (etilamina) + cloruro de amonio.

- b) En medio acuoso, el OH^- sustituye al Cl:



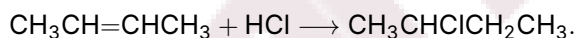
1-cloropropano + hidróxido de potasio $\rightarrow$ propan-1-ol + cloruro de potasio.

- c) El ácido sulfúrico concentrado y el calor deshidratan el etanol:



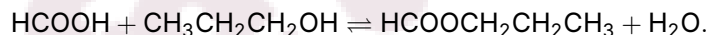
Etanol $\rightarrow$ eteno + agua.

- d) La adición de HCl al doble enlace simétrico del but-2-eno produce:



But-2-eno + cloruro de hidrógeno $\rightarrow$ 2-clorobutano.

- e) La esterificación entre ácido metanoico y propan-1-ol es reversible y forma un éster y agua:



Ácido metanoico (fórmico) + propan-1-ol $\rightleftharpoons$ metanoato de propilo (formiato de propilo) + agua.