

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

Bloque 1 · Estructura atómica y molecular

Cuestión 1A · Níquel y bromo

El níquel ($Z = 28$) tiene configuración fundamental $[\text{Ar}], 3d^8, 4s^2$; el bromo ($Z = 35$), $[\text{Ar}], 3d^{10}, 4s^2, 4p^5$.

El bromo tiene mayor primera energía de ionización: ambos elementos están en el período 4, y al avanzar hacia la derecha aumenta la carga nuclear efectiva y disminuye el radio, por lo que cuesta más retirar un electrón. Por la misma tendencia, el átomo de Ni es mayor que el de Br.

Si forman un compuesto iónico estable, el Ni pierde dos electrones para dar Ni^{2+} y cada átomo de Br gana uno. La proporción de cargas neutras es un catión por dos aniones:

Ni: $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$; Br: $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$; mayor E_i : Br; menor átomo: Br; NiBr_2
--

Cuestión 1B · Geometría y momento dipolar

- CS_2 : estructura $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, lineal; los dipolos $\text{C}=\text{S}$ se cancelan y la molécula es apolar.
- CHCl_3 : el carbono forma cuatro enlaces sencillos y tiene geometría tetraédrica. Como hay tres enlaces $\text{C}-\text{Cl}$ y uno $\text{C}-\text{H}$, los dipolos no se cancelan: es polar.
- OCl_2 : el O central tiene dos enlaces y dos pares libres, con geometría angular; es polar.
- PH_3 : el P tiene tres enlaces $\text{P}-\text{H}$ y un par libre, con geometría piramidal trigonal; tiene momento dipolar neto.

En CHCl_3 y PH_3 , el átomo central tiene cuatro regiones electrónicas, por lo que, en el modelo de hibridación de Bachillerato, se describe como sp^3 .

Bloque 2 · Ácido-base y termoquímica

Problema 2A · Disolución de ácido nítrico

En 1 L de disolución hay 1180 g de mezcla y el 36% en masa es HNO_3 . La masa molar del ácido es 63 g mol^{-1} :

$$C_0 = \frac{0,36(1180)}{63} = 6,74 \text{ M.}$$

$$C_0 = 6,74 \text{ M}$$

Al diluir 5 mL de la disolución, los moles de ácido fuerte son $n = 6,7429(0,005) = 0,03371 \text{ mol}$. El volumen final es 0,605 L:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,03371}{0,605} = 0,05573 \text{ M,} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25.$$

$$\text{pH} = 1,25$$

En 125 mL de esta segunda disolución hay $0,05573(0,125) = 0,006966 \text{ mol}$ de HNO_3 . Los 175 mL de NaOH contienen $0,075(0,175) = 0,013125 \text{ mol}$ de OH^- . Tras la neutralización queda un exceso de OH^- de 0,006159 mol en 0,300 L:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,006159}{0,300} = 0,02053 \text{ M,} \quad \text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 12,31.$$

$$\text{pH} \approx 12,31$$

Problema 2B · Combustión del propano

La reacción ajustada es $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O(g)}$. Hay $17,6/44 = 0,400 \text{ mol}$ de propano y $72/32 = 2,25 \text{ mol}$ de oxígeno. Se necesitan 2,00 mol de O_2 , así que el propano es limitante y quedan 0,25 mol de oxígeno. La estequiometría produce $4(0,400) = 1,60 \text{ mol}$ de vapor de agua:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (1,60)(18) = 28,8 \text{ g.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 28,8 \text{ g}$$

La entalpía molar de combustión es

$$\Delta H_c^\circ = 3(-393,5) + 4(-241,8) - (-103,8) = -2043,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para 0,400 mol, $Q = 0,400(-2043,9) = -817,56 \text{ kJ}$; el signo negativo indica calor liberado.

$$Q = -817,56 \text{ kJ} \quad (\text{se liberan } 817,56 \text{ kJ})$$

A 150°C , $T = 423 \text{ K}$. En fase gaseosa hay 1,20 mol de CO_2 , 1,60 mol de H_2O y 0,25 mol de O_2 sobrante. Por la ecuación de gases ideales,

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}RT}{V} = \frac{(3,05)(0,082)(423)}{25} = 4,23 \text{ atm.}$$

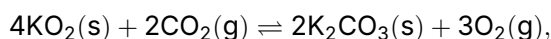
El resultado impreso de presión no incluye correctamente el oxígeno sobrante.

$$P_{\text{total}} \approx 4,23 \text{ atm}$$

Bloque 3 · Equilibrio y reacciones redox

Cuestión 3A · Producción de oxígeno con KO_2

En el equilibrio



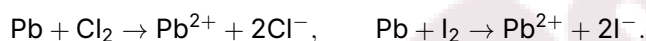
el sentido directo es exotérmico y produce oxígeno.

- **Aumentar CO_2 :** el sistema consume parte del gas añadido; se desplaza a la derecha y aumenta la producción de O_2 .
- **Disminuir la temperatura:** se favorece el sentido exotérmico directo; aumenta la producción de O_2 .
- **Reducir el volumen a la mitad:** aumenta la presión y el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos moles gaseosos, los reactivos (2 frente a 3); disminuye la producción de O_2 .
- **Añadir K_2O :** este sólido no figura en la reacción, por lo que no modifica el equilibrio. Si se pretendía escribir KO_2 , añadir más cantidad de un sólido puro tampoco desplaza el equilibrio mientras dicha fase esté presente.

Cuestión 3B · Agentes oxidantes y reductores

El oxidante más fuerte es la especie que se reduce con mayor facilidad, asociada al mayor potencial estándar de reducción: Cl_2 (1,36 V). El reductor más fuerte es la forma reducida de la pareja con menor potencial de reducción: $\text{V}(\text{s})$, cuya pareja V^{2+}/V tiene $E^\circ = -1,18 \text{ V}$.

El $\text{Pb}(\text{s})$ puede oxidarse a Pb^{2+} , con potencial de oxidación +0,126 V. Por ello, reducirá las especies cuyo potencial de reducción sea mayor que -0,126 V: Cl_2 e I_2 . Las reacciones son



Con Pb^{2+} no hay reacción neta y V^{2+} no puede reducirse espontáneamente con Pb , pues su potencial de reducción es más negativo.

Oxidante más fuerte: Cl_2 ; reductor más fuerte: $\text{V}(\text{s})$; Pb reduce Cl_2 e I_2

Bloque 4 · Solubilidad y equilibrio químico

Problema 4A · Hidróxido de calcio

Para $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$, si la solubilidad molar es s , entonces $[\text{Ca}^{2+}] = s$ y $[\text{OH}^-] = 2s$. Así,

$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3 = 5,5 \cdot 10^{-6}, \quad s = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,01112 \text{ M}.$$

La concentración de OH^- es 0,02224 M:

$$\text{pOH} = -\log(0,02224) = 1,653, \quad \text{pH} = 14 - 1,653 = 12,35.$$

$$S = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad \text{pH} \approx 12,35$$

En 75 mL de disolución saturada hay $n(\text{OH}^-) = (0,02224)(0,075) = 1,668 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La neutralización con HCl es 1:1, por lo que

$$V(\text{HCl}) = \frac{n}{C} = \frac{1,668 \cdot 10^{-3}}{0,045} = 0,0371 \text{ L} = 37,1 \text{ mL}.$$

Los valores impresos de pH y volumen no concuerdan con K_{ps} y las cantidades indicadas.

$$V(\text{HCl}) \approx 37,1 \text{ mL}$$

Problema 4B · Equilibrio de disociación del yoduro de hidrógeno

La reacción $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ tiene $\Delta n_g = 0$, de modo que $K_p = K_c(RT)^0 = K_c = 0,017$.

La concentración inicial de HI es

$$C_0 = \frac{2,56/127,9}{0,200} = 0,1001 \text{ M}.$$

Si en el equilibrio se forman x moles por litro de cada producto, $[\text{HI}] = C_0 - 2x$ y $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = x$. Entonces

$$0,017 = \frac{x^2}{(C_0 - 2x)^2}, \quad x = \frac{\sqrt{0,017} C_0}{1 + 2\sqrt{0,017}} = 0,01035 \text{ M}.$$

Por tanto, $[\text{HI}] = 0,07938 \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,01035 \text{ M}$.

$$K_c = 0,017; \quad [\text{HI}] = 0,0794 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,0104 \text{ M}$$

La reacción conserva el número total de moles gaseosos, así que permanecen los $2,56/127,9 = 0,02002 \text{ mol}$ iniciales. A 400°C (673 K),

$$P_{\text{total}} = \frac{nRT}{V} = \frac{(0,02002)(0,082)(673)}{0,200} = 5,53 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{total}} \approx 5,53 \text{ atm}$$

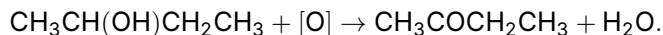
Bloque 5 · Ozono y química orgánica

Cuestión 5A · El ozono y los seres vivos

El ozono es beneficioso en la estratosfera porque absorbe radiación ultravioleta energética y reduce la cantidad que llega a la superficie. En la troposfera, en cambio, es un contaminante fotoquímico irritante que perjudica la salud respiratoria y daña la vegetación.

Cuestión 5B · Oxidación y reactividad de alcoholes

a) Una cetona se obtiene al oxidar un alcohol secundario. Entre las opciones, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ es butan-2-ol y se oxida a butanona:



La opción es a5: butan-2-ol, que se oxida a butanona.

b)

- b1) Verdadera: los alcoholes son ácidos débiles; pueden ceder el protón del grupo O–H en condiciones adecuadas.
- b2) Verdadera: la deshidratación intramolecular elimina agua y forma un alqueno.
- b3) Falsa: pueden experimentar sustitución, por ejemplo, al transformar el grupo OH en un halógeno mediante reactivos apropiados.
- b4) Verdadera: un alcohol primario puede oxidarse primero a aldehído y luego a ácido carboxílico con el mismo número de carbonos.

b1 V; b2 V; b3 F; b4 V