

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

Bloque A · Ácido-base, procesos industriales y termoquímica

Problema 1A · Ácido acetilsalicílico

La masa molar del ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$, es 180 g mol^{-1} . En $0,050 \text{ L}$ hay

$$n_0 = \frac{0,523}{180} = 2,906 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad C_0 = \frac{n_0}{0,050} = 0,05811 \text{ M}.$$

El pH medido permite obtener la concentración de iones hidronio, $x = 10^{-3,36} = 4,365 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Para el equilibrio $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 3,30 \cdot 10^{-6}.$$

$$K_a \approx 3,30 \cdot 10^{-6}$$

Al añadir HCl, la concentración analítica del ácido acetilsalicílico permanece C_0 y se incorpora $[Cl^-] = 10^{-5}/0,050 = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Sea $a = [A^-]$ en el nuevo equilibrio. La electroneutralidad da $[H^+] = a + [Cl^-]$ y, por tanto,

$$K_a = \frac{(a + 2,00 \cdot 10^{-4})a}{C_0 - a}.$$

La raíz positiva de esta ecuación es $a = 3,481 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, de donde $[H^+] = 5,481 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $\text{pH} = 3,26$.

$$\text{pH} \approx 3,26$$

Problema 1B · Solubilidad del hidróxido de aluminio

En agua pura, la concentración de OH^- que procede del agua ($\approx 10^{-7} \text{ M}$) es mayor que la que aportaría una cantidad de sal tan pequeña como la predicha por este K_{ps} . Por ello no sería válido suponer $[OH^-] = 3s$ e ignorar la autoionización del agua. A primer orden, $[OH^-] \approx 10^{-7} \text{ M}$ y

$$K_{ps} = [Al^{3+}][OH^-]^3, \quad s = [Al^{3+}] \approx \frac{2 \cdot 10^{-32}}{(10^{-7})^3} = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}.$$

El hidróxido que procede de la sal, $3s = 6 \cdot 10^{-11} \text{ M}$, es en efecto despreciable frente a 10^{-7} M . En $1 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ L}$ hay

$$m(Al^{3+}) = sVM_{Al} = (2,0 \cdot 10^{-11})(10^{-3})(27) = 5,4 \cdot 10^{-13} \text{ g}.$$

Los resultados impresos en el enunciado para este apartado no son compatibles con $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-32}$.

$$s \approx 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}; \quad m(Al^{3+}) \approx 5,4 \cdot 10^{-13} \text{ g en } 1 \text{ mL}$$

Problema 2 · Obtención de carburo de silicio

La reacción ajustada es $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$. Una tonelada métrica de sílice al 93% contiene 930 kg de SiO_2 . Con masas molares $M(\text{SiO}_2) = 60$ y $M(\text{SiC}) = 40 \text{ kg kmol}^{-1}$,

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{930}{60} = 15,5 \text{ kmol}, \quad m(\text{SiC}) = 15,5(40) = 620 \text{ kg} = 0,620 \text{ Tm}.$$

La proporción estequiométrica requiere tres moles de C por cada mol de sílice:

$$m(\text{C}) = 3(15,5 \text{ kmol})(12 \text{ kg kmol}^{-1}) = 558 \text{ kg}.$$

Se forman $2(15,5) = 31,0 \text{ kmol}$ de CO. A 20°C y 705 mmHg, la presión es $705/760 = 0,9276 \text{ atm}$ y la ecuación de los gases ideales da

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(31\,000)(0,082)(293)}{705/760} = 8,03 \cdot 10^5 \text{ L}.$$

El producto gaseoso que figura en la reacción es CO, aunque el enunciado pregunta por CO_2 ; se ha calculado el volumen del producto que realmente produce la ecuación.

$m(\text{SiC}) = 0,620 \text{ Tm}; \quad m(\text{C}) = 558 \text{ kg}; \quad V(\text{CO}) \approx 8,03 \cdot 10^5 \text{ L}$
--

Problema 3 · Ciclo de Born–Haber para el cloruro de sodio

La suma de las dos primeras reacciones transforma los elementos en iones gaseosos, con variación de entalpía $230 + 147 = 377 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si a continuación los iones gaseosos forman el sólido, se obtiene la reacción de formación de NaCl, cuya entalpía es -411 kJ mol^{-1} . Por la ley de Hess,

$$-411 = 230 + 147 + \Delta H_{\text{red}}, \quad \Delta H_{\text{red}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Por tanto, la formación de NaCl(s) desde iones gaseosos libera calor. Para 100 g de NaCl, $n = 100 / (23 + 35,5) = 1,709 \text{ mol}$:

$$Q = n\Delta H = (1,709)(-788) = -1,347 \cdot 10^3 \text{ kJ}.$$

El signo negativo indica que esa cantidad de calor se desprende.

$$\Delta H_{\text{red}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q = -1,347 \cdot 10^3 \text{ kJ (se libera)}$$

La entalpía estándar de formación desde los elementos es el dato de la tercera ecuación, -411 kJ por mol. Por gramo,

$$\frac{-411 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{58,5 \text{ g mol}^{-1}} = -7,026 \cdot 10^3 \text{ J g}^{-1}.$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -411 \text{ kJ mol}^{-1} = -7026 \text{ J g}^{-1}$$

Problema 4 · Fórmula de un compuesto orgánico

En una muestra de 100 g, los moles de cada elemento son

$$n_C = \frac{58,5}{12} = 4,875, \quad n_H = 4,1, \quad n_N = \frac{11,4}{14} = 0,8143, \quad n_O = \frac{26}{16} = 1,625.$$

Dividimos por la menor cantidad, aproximadamente 0,8125, y obtenemos la proporción $C : H : N : O = 6 : 5 : 1 : 2$. La fórmula empírica es $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, de masa molar 123 g mol^{-1} .

Para determinar la masa molar experimental usamos la ecuación de los gases ideales, $PV = nRT$, y $M = m/n$:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(1,5)(0,082)(500)}{(1)(0,500)} = 123 \text{ g mol}^{-1}.$$

Como coincide con la masa de la fórmula empírica, la fórmula molecular es la misma.

$$\text{Fórmula empírica y molecular: } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$$

Bloque B · Equilibrio, estructura atómica y química orgánica

Cuestión 1A · Equilibrio del proceso Deacon

La reacción ajustada es $4\text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(g)} + 2\text{Cl}_2\text{(g)}$. Aplicamos Le Châtelier para anticipar el sentido del desplazamiento:

- a) Al aumentar la temperatura se favorece el sentido endotérmico. Como la reacción directa es exotérmica, el equilibrio se desplaza a la izquierda.
- b) Un aumento de presión favorece el lado con menos moles gaseosos: hay 5 moles en los reactivos y 4 en los productos, así que se desplaza a la derecha.
- c) Al añadir oxígeno, el equilibrio consume parte del reactivo añadido y se desplaza a la derecha.
- d) Al retirar HCl, el equilibrio forma más HCl y se desplaza a la izquierda.
- e) Un catalizador acelera por igual la reacción directa e inversa; no cambia la composición de equilibrio.

Cuestión 1B · Energía libre de formación de plata

A 25°C , usamos $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, con $T = 298\text{ K}$ y $\Delta S = 0,06604\text{ kJ K}^{-1}$:

$$\Delta G = 30,60 - (298)(0,06604) = 10,92\text{ kJ mol}^{-1} > 0.$$

La reacción no es espontánea a 25°C . La temperatura límite se obtiene de $\Delta G = 0$:

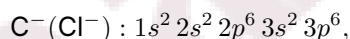
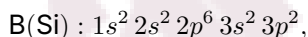
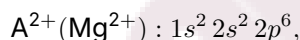
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,60}{0,06604} = 463,4\text{ K} = 190,2^\circ\text{C}.$$

Por encima de esta temperatura, bajo la hipótesis de que ΔH y ΔS no varían, la reacción es espontánea.

$$\Delta G_{298} = 10,92\text{ kJ mol}^{-1}; \quad T_{\text{límite}} \approx 463\text{ K}$$

Cuestión 2 · Configuraciones y propiedades periódicas

Los números atómicos identifican Mg (A), Si (B), Cl (C) y Rb (D). Al formar A^{2+} , el magnesio pierde sus dos electrones $3s$; el cloro gana uno:



(1) Es falsa: Cl, situado a la derecha de Si en el mismo período, tiene menor radio atómico. (2) Es falsa: Rb, un metal alcalino pesado, tiene la menor energía de ionización entre estos elementos. (3) Es verdadera: el cloro presenta una afinidad electrónica muy alta por su tendencia a completar el subnivel $3p$. (4) Es falsa: Rb y Cl forman principalmente el compuesto iónico RbCl.

Configuraciones como arriba; afirmaciones: F, F, V, F.

Cuestión 3 · Geometría molecular y polaridad

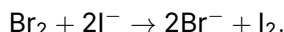
Las geometrías se deducen contando las regiones electrónicas alrededor del átomo central; la polaridad molecular depende de si los dipolos de enlace se cancelan por simetría.

- H_2CO_3 : estructura $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$; alrededor del C hay tres regiones y la geometría es trigonal plana. Los dipolos no se cancelan y la molécula es polar.
- PH_3 : el P tiene tres enlaces y un par libre; la geometría es piramidal trigonal y la molécula es polar.
- SF_2 : el S tiene dos enlaces y dos pares libres; la geometría es angular y la molécula es polar.
- SiH_4 : geometría tetraédrica simétrica; los dipolos Si-H se cancelan y la molécula es apolar.

Cuestión 4 · Desplazamiento redox entre halógenos

Comparamos el potencial de reducción del bromo con los de las parejas que intervienen. El Br_2 puede oxidar un ion si el potencial de su reducción es mayor que el de reducción de la pareja del otro elemento.

Con I^- , $E_{\text{celda}}^\circ = 1,07 - 0,53 = +0,54 \text{ V}$, así que la reacción es espontánea: el Br_2 se reduce a Br^- y el I^- se oxida a I_2 :



Con Cl^- , $E_{\text{celda}}^\circ = 1,07 - 1,36 = -0,29 \text{ V}$; el bromo no oxida al cloruro en estas condiciones.

Reacciona con I^- : $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$; no reacciona con Cl^-

Cuestión 5 · Efecto invernadero

La atmósfera deja pasar gran parte de la radiación solar de onda corta. La superficie terrestre absorbe energía y la devuelve como radiación infrarroja; gases como el CO_2 , CH_4 , vapor de agua y N_2O absorben parte de esa radiación y la emiten de nuevo en distintas direcciones. Este efecto natural mantiene una temperatura compatible con la vida, pero su intensificación calienta el planeta.

La quema de combustibles fósiles, la deforestación, la agricultura y la ganadería aumentan las concentraciones de gases de efecto invernadero. Entre las consecuencias se encuentran el cambio del clima, olas de calor más frecuentes, alteraciones de las precipitaciones y aumento del nivel del mar. Para reducir las emisiones se puede mejorar la eficiencia energética, sustituir combustibles fósiles por fuentes de bajas emisiones, electrificar el transporte, proteger y recuperar bosques y reducir las emisiones de metano.

Cuestión 6 · Nomenclatura y reacciones orgánicas

a) Las fórmulas pedidas son

1º 4, 5-dimetilhex-1-eno: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$,

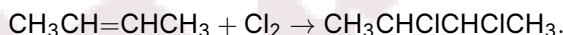
2º ácido 2-cloropropanoico: $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$,

3º $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$:anilina (bencenamina),

4º $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$: etóxido de sodio (etanolato de sodio).

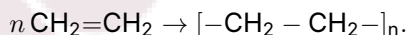
b)

1) El cloro se adiciona al doble enlace del but-2-eno:



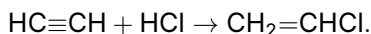
Se obtiene 2,3-diclorobutano.

2) El eteno puede polimerizar por adición; se rompe el enlace π de cada doble enlace y se forma una cadena con enlaces sencillos:



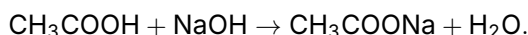
El producto es polietileno.

3) Una molécula de HCl se adiciona al triple enlace del etino:



El producto es cloroeteno o cloruro de vinilo.

4) La neutralización del ácido etanoico con hidróxido de sodio produce una sal y agua:



Se forman etanoato de sodio y agua.