

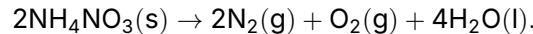
Convocatoria extraordinaria de 2023

Resolución razonada de los problemas y cuestiones.

Problemas · Estequiometría y equilibrio

Problema 1 · Descomposición del nitrato de amonio

Ajustamos la reacción igualando N, H y O:



La muestra contiene $0,80(500) = 400 \text{ g}$ de NH_4NO_3 . Su masa molar es 80 g mol^{-1} , así que hay $5,00 \text{ mol}$. Según la ecuación, por cada 2 mol de sal se forman 3 mol de gas:

$$n_{\text{gas}} = 5,00 \frac{3}{2} = 7,50 \text{ mol}.$$

A 75°C (348 K) en 50 L , la presión es

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(7,50)(0,082)(348)}{50} = 4,28 \text{ atm}.$$

Se forman 2 mol de agua por mol de nitrato: $n(\text{H}_2\text{O}) = 10,0 \text{ mol}$, es decir, 180 g . Con la densidad indicada:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \text{ g}}{0,975 \text{ g mL}^{-1}} = 184,6 \text{ mL} = 0,185 \text{ L}.$$

$$P_{\text{total}} = 4,28 \text{ atm}; \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 0,185 \text{ L}$$

Problema 2 · Equilibrio entre CO_2 y CO

Para $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, el sólido no interviene en K_p . En el primer equilibrio, la presión pasa de $0,52 \text{ atm}$ a $0,95 \text{ atm}$. Si el cambio de presión de CO_2 es $-x$, la de CO es $+2x$; el aumento total es x :

$$x = 0,95 - 0,52 = 0,43 \text{ atm}, \quad p_{\text{CO}_2} = 0,09 \text{ atm}, \quad p_{\text{CO}} = 0,86 \text{ atm}.$$

Por tanto,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(0,86)^2}{0,09} = 8,218.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 1 = 1$, $K_p = K_c RT$ a 700°C (973 K):

$$K_c = \frac{8,218}{(0,082)(973)} = 0,1030 \text{ mol L}^{-1}.$$

El K_p obtenido con las presiones impresas ($8,218$) difiere ligeramente del valor $8,46$ que acompaña al enunciado. **b)** Al introducir solo CO a presión inicial $P_0 = 0,50 \text{ atm}$, parte de él se descompone y se forma CO_2 y carbono sólido. Si x es el aumento de presión de CO_2 , entonces $p_{\text{CO}} = 0,50 - 2x$. En el equilibrio:

$$8,218 = \frac{(0,50 - 2x)^2}{x}.$$

La ecuación se reduce a $4x^2 - (1 + K_p)x + 0,25 = 0$. Aplicando la fórmula cuadrática:

$$x = \frac{1 + K_p - \sqrt{(1 + K_p)^2 - 4(4)(0,25)}}{8} = 0,02745 \text{ atm}.$$

La otra raíz supera $0,25 \text{ atm}$ y daría $p_{\text{CO}} < 0$, así que no es físicamente válida. Entonces $p_{\text{CO}} = 0,50 - 2x = 0,4451 \text{ atm}$. Convertimos cada presión parcial a moles con $n = pV/(RT)$:

$$\frac{V}{RT} = \frac{50}{(0,082)(973)} = 0,6267 \text{ mol atm}^{-1}.$$

$$m(\text{CO}) = (0,4451)(0,6267)(28) = 7,81 \text{ g}, \quad m(\text{CO}_2) = (0,02745)(0,6267)(44) = 0,757 \text{ g},$$

$$m(\text{C}) = (0,02745)(0,6267)(12) = 0,206 \text{ g}.$$

El balance de carbono verifica el resultado: inicialmente hay $(0,50)(50)/(0,082 \cdot 973) = 0,3133 \text{ mol}$ de átomos de C ; en el equilibrio, $n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) + n(\text{C}) = 0,2789 + 0,01721 + 0,01721 = 0,3133 \text{ mol}$. Los valores de masa publicados para los tres componentes suman $0,535 \text{ mol}$ de C , más de lo que contiene el gas inicial, por lo que no conservan los átomos.

$$K_p = 8,218; \quad K_c = 0,1030 \text{ mol L}^{-1}; \quad m(\text{CO}) = 7,81 \text{ g}; \quad m(\text{CO}_2) = 0,757 \text{ g}; \quad m(\text{C}) = 0,206 \text{ g}$$

Problema 3 · Disolución de ácido glicólico

Para un ácido monoprótico de concentración inicial C , con $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ en el equilibrio:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x}.$$

a) El pH exigido es 2, de modo que $x = 10^{-2} = 0,0100$ M. Despejamos C :

$$C = x + \frac{x^2}{K_a} = 0,0100 + \frac{(0,0100)^2}{1,48 \cdot 10^{-4}} = 0,6857 \text{ M}.$$

b) Al diluir 20 mL hasta 70 mL, la concentración formal queda

$$C_2 = 0,6857 \frac{20}{70} = 0,1959 \text{ M}.$$

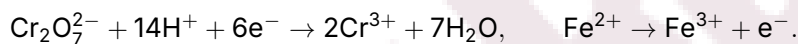
Resolvemos de nuevo el equilibrio, pues la ionización cambia al diluir:

$$x_2 = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_2}}{2} = 5,311 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH}_2 = -\log x_2 = 2,275.$$

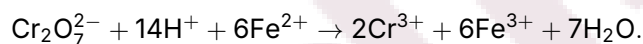
$$C_0 = 0,6857 \text{ M}; \quad \text{pH}_{\text{diluida}} = 2,275$$

Problema 4 · Valoración de hierro(II)

El dicromato se reduce de Cr(VI) a Cr(III), por lo que actúa como oxidante; Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y es el reductor. En medio ácido:



Multiplicamos la segunda semirreacción por 6:



En la alícuota de 50,0 mL se han gastado $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = (0,0320)(0,020) = 6,40 \cdot 10^{-4}$ mol. La estequiometría 1:6 da:

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{alícuota}} = 6(6,40 \cdot 10^{-4}) = 3,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

La disolución completa tiene 10 veces ese volumen y, por tanto, 0,0384 mol de Fe. Su masa es $(0,0384)(55,8) = 2,143$ g:

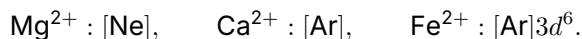
$$\% \text{Fe} = 100 \frac{2,143}{3,125} = 68,57\%.$$

$$\text{Oxidante: } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}; \quad \text{reductor: } \text{Fe}^{2+}; \quad \% \text{Fe} = 68,57\%$$

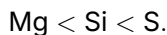
Cuestiones · Estructura atómica y enlace

Cuestión 1 · Configuraciones y propiedades periódicas

Los iones se forman retirando los electrones de valencia correspondientes:



Mg pertenece al grupo 2 y periodo 3; Ca, al grupo 2 y periodo 4; Fe, al grupo 8 y periodo 4. El ion yoduro tiene un electrón más que el átomo de yodo, pero la misma carga nuclear. El electrón añadido aumenta la repulsión entre electrones; por ello, el radio de I^- es mayor que el radio atómico de I. La energía de ionización aumenta hacia la derecha en el tercer periodo. Por tanto:



Cuestión 2 · Estructuras de Lewis y geometría

- CS_2 tiene estructura $\text{S} = \text{C} = \text{S}$, lineal; el C presenta dos regiones de enlace y hibridación sp .
- SO_2 tiene S central con dos enlaces S-O (representados mediante estructuras resonantes) y un par libre. La disposición electrónica es trigonal plana y la molécula, angular.
- H_2S tiene S central, dos enlaces S-H y dos pares libres; su geometría es angular.
- H_2CO se representa como $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, con dos enlaces C-H y un doble C=O. El C es sp^2 y la geometría molecular es trigonal plana.

En SO_2 , el par libre y el mayor carácter electrónico de los enlaces S-O producen una disposición angular cercana a 120° . En H_2S hay dos pares libres sobre S, que comprimen más el ángulo H-S-H. Por tanto, el ángulo O-S-O es mayor.



Cuestión 3 · Equilibrio de formación de amoníaco

En $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, la reacción directa es exotérmica y pasa de 4 a 2 moles gaseosos.

- a) Añadir H_2 aumenta la concentración de un reactivo; el sistema lo consume desplazándose a la derecha y forma más NH_3 .
- b) Reducir el volumen favorece el lado con menos moles gaseosos, el derecho; aumenta la cantidad de NH_3 .
- c) Si se duplican todas las concentraciones, el cociente de reacción cambia a

$$Q'_c = \frac{(2[\text{NH}_3])^2}{(2[\text{N}_2])(2[\text{H}_2])^3} = \frac{1}{4}Q_c.$$

Como inicialmente $Q_c = K_c$, queda $Q'_c < K_c$ y el equilibrio avanza a la derecha; aumenta NH_3 .

- d) Elevar la temperatura favorece el sentido endotérmico, el inverso; disminuye NH_3 .



Cuestión 4 · Espontaneidad redox

Usamos $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$. Un valor positivo indica espontaneidad en el sentido propuesto.

- a) Falsa. Sn se oxida y Cu^{2+} se reduce: $E^\circ = 0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ V}$. El Sn reacciona, por lo que no es estable.
- b) Falsa. Para depositar Cr sobre Fe, $E^\circ = -0,74 - (-0,44) = -0,30 \text{ V}$; no es espontáneo.
- c) Verdadera. El Al se oxida en HCl: $E^\circ = 0 - (-1,68) = 1,68 \text{ V}$, así que se disuelve formando H_2 .
- d) Falsa. Al puede reducir Sn^{2+} : $E^\circ = -0,14 - (-1,68) = 1,54 \text{ V}$. El recipiente se corroería y no es adecuado.



Cuestión 5 · Cinética química

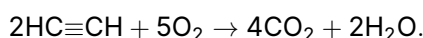
La ley dada es $v = k[A]^2$. En la reacción $A + B \rightarrow C + D$ los reactivos se consumen en proporción 1:1, por lo que sus velocidades de desaparición son iguales.

- **a) Falsa.** A no se consume más deprisa que B; ambos tienen coeficiente estequiométrico 1.
- **b) Falsa.** Al reducir el volumen a la mitad, $[A]$ se duplica; como $v \propto [A]^2$, la velocidad se cuadruplica, no solo se duplica.
- **c) Falsa.** $[v] = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $[A]^2 = \text{mol}^2 \text{L}^{-2}$; así, $[k] = \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- **d) Verdadera.** Al subir la temperatura suele aumentar la constante de velocidad según Arrhenius, y por ello aumenta la velocidad.

a) F; b) F; c) F; d) V

Cuestión 6 · Reacciones orgánicas y formulación

1. Deshidratación del butan-1-ol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ calor}} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Se forma but-1-eno.
2. Adición de HBr: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$. But-2-eno da 2-bromobutano.
3. Esterificación: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene etanoato de butilo.
4. Si el apartado d) pretende la combustión completa del etino, se ajusta así:



La presencia de O_2 , H_2SO_4 y calor en el enunciado no especifica por sí sola una vía de oxidación única; la ecuación anterior corresponde a combustión completa.

- Dicromato de potasio: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Fosfato de calcio: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Fe_2O_3 : óxido de hierro(III).
- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: hidrogenocarbonato de calcio.

but-1-eno; 2-bromobutano; etanoato de butilo

combustión del etino; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$