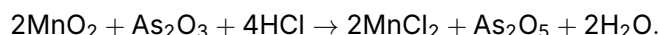


Resolución razonada de todos los problemas y cuestiones del examen.

Bloque A · Redox y equilibrio químico

Problema 1 · Reacción entre dióxido de manganeso y trióxido de arsénico

El Mn pasa de +4 en MnO_2 a +2 en MnCl_2 , así que se reduce: MnO_2 es el oxidante. El As pasa de +3 en As_2O_3 a +5 en As_2O_5 , así que se oxida: As_2O_3 es el reductor. Al igualar los cambios de electrones y después H y O en medio ácido, resulta



La masa molar de As_2O_5 es $2(75) + 5(16) = 230 \text{ g mol}^{-1}$. Por tanto, 115 g equivalen a 0,500 mol. La reacción requiere cuatro moles de HCl por cada mol de óxido, de modo que para producir 0,500 mol hacen falta 2,00 mol de HCl puro, es decir, 73,0 g.

La disolución comercial contiene 35% de HCl en masa, así que hacen falta $73,0/0,35 = 208,6 \text{ g}$ de disolución. Con densidad $1,18 \text{ g mL}^{-1}$:

$$V_{\text{disolución}} = \frac{208,6}{1,18} = 176,8 \text{ mL}.$$

Su concentración molar, calculada por litro de disolución, es

$$C = \frac{(1180 \text{ g})(0,35)/(36,5 \text{ g mol}^{-1})}{1,00 \text{ L}} = 11,3 \text{ M}.$$

$$V(\text{HCl comercial}) \approx 176,8 \text{ mL}; \quad C_{\text{HCl comercial}} \approx 11,3 \text{ M}$$

Problema 2 · Formación de trióxido de azufre

La reacción es $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. Al inicio hay $128/64 = 2,00 \text{ mol}$ de SO_2 y $64/32 = 2,00 \text{ mol}$ de O_2 . Si ha reaccionado el 80% del SO_2 , el avance es 1,60 mol. Según la proporción estequiométrica, se consumen 0,80 mol de O_2 y se forman 1,60 mol de SO_3 :

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{\text{eq}} (\text{mol})$	0,40	1,20	1,60
$C_{\text{eq}} (\text{M})$	0,20	0,60	0,80

El oxígeno aparece elevado a 1/2 en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{0,80}{(0,20)\sqrt{0,60}} = 5,164 \text{ M}^{-1/2}.$$

Para las presiones parciales usamos $p_i = n_i RT/V$, con $T = 1103 \text{ K}$:

$$p(\text{SO}_2) = 18,09 \text{ atm}, \quad p(\text{O}_2) = 54,27 \text{ atm}, \quad p(\text{SO}_3) = 72,36 \text{ atm}.$$

De forma análoga,

$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)p(\text{O}_2)^{1/2}} = 0,543 \text{ atm}^{-1/2}.$$

$$n_{\text{eq}} = (0,40, 1,20, 1,60) \text{ mol}; \quad K_c \approx 5,16 \text{ M}^{-1/2}; \quad K_p \approx 0,543 \text{ atm}^{-1/2}$$

Bloque B · Fórmula molecular y ácido-base

Problema 1 · Identificación de un ácido orgánico

A partir de 100 g de compuesto, las proporciones molares de C, H y O son

$$\frac{40}{12} : \frac{6,66}{1} : \frac{53,34}{16} = 3,333 : 6,66 : 3,334 \approx 1 : 2 : 1.$$

La fórmula empírica es CH_2O , de masa molar 30 g mol^{-1} .

La masa molar experimental se obtiene del gas ideal. Para $T = 400 \text{ K}$:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(11)}{(0,082)(400)} = 0,3354 \text{ mol}, \quad M = \frac{20}{0,3354} = 59,6 \text{ g mol}^{-1} \approx 60.$$

El cociente entre la masa molar molecular y la empírica es $60/30 = 2$; multiplicamos por dos todos los sub-índices. La fórmula molecular es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, que corresponde al ácido etanoico (acético).

Empírica: CH_2O ; molecular: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; ácido etanoico

Problema 2 · Ionización del ácido fórmico

La concentración inicial del ácido es

$$C_0 = \frac{0,025/46}{0,500} = 1,087 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Para $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$, si x se disocia, $K_a = x^2/(C_0 - x)$. Como la ionización no es despreciable respecto a C_0 , resolvemos la ecuación completa en vez de suponer $C_0 - x \approx C_0$:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 3,59 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad pH = -\log x = 3,445.$$

Al tomar 0,100 L de esta disolución, hay $1,087 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido fórmico formal. Añadimos 0,050 L de HCl 0,020 M, es decir, $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de ácido fuerte, en un volumen final de 0,150 L. Así, la concentración de H^+ debida al HCl es $C_H = 0,006667 \text{ M}$, y la concentración formal de HCOOH es $C_F = 7,246 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Sea x la concentración final de formiato. Por electroneutralidad $[\text{H}^+] = C_H + x$, y el ácido sin disociar queda a $C_F - x$; así, el efecto del ion común se incorpora en

$$K_a = \frac{(C_H + x)x}{C_F - x} = 1,77 \cdot 10^{-4}.$$

La solución física es $x = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Por tanto, $[\text{H}^+] = C_H + x = 0,006685 \text{ M}$ y $pH = 2,175$. El pH 3 indicado para la mezcla no es compatible con los moles de HCl añadidos.

$pH_{\text{inicial}} \approx 3,45$; $pH_{\text{mezcla}} \approx 2,18$

Bloque C · Estructura, termoquímica y electroquímica

Cuestión 1 · Configuraciones y propiedades periódicas

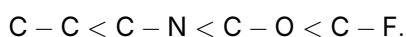
A ($Z = 10$) es Ne, C ($Z = 17$) es Cl y D ($Z = 20$) es Ca. Las configuraciones solicitadas son

Especie	Configuración electrónica	Grupo del elemento
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	18
Cl^-	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	17
Ca^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	2

Los iones Cl^- y Ca^{2+} tienen la configuración de Ar; al indicar el grupo, se considera el elemento neutro del que proceden. Entre Ne, P, Cl y Ca, el Ne tiene la mayor energía de ionización porque su capa externa está completa y retiene intensamente sus electrones. El Ca tiene el mayor radio atómico por tener cuatro niveles electrónicos.

Cuestión 2 · Geometría, polaridad y enlaces

BCl_3 presenta tres enlaces B-Cl y ningún par libre en el B central; la geometría es trigonal plana. Aunque cada enlace es polar, los dipolos se compensan por simetría y la molécula es apolar. NCl_3 tiene tres enlaces N-Cl y un par libre en N; su geometría es piramidal trigonal y los dipolos no se cancelan, por lo que es polar. Los enlaces covalentes son polares cuando los átomos enlazados tienen distinta electronegatividad. C-C tiene diferencia cero; las diferencias crecen al comparar C-N, C-O y C-F. Por tanto, el orden de polaridad creciente es



Cuestión 3 · Reacción de óxido de calcio con agua

La reacción es $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$. Aplicamos la ley de Hess:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Ca(OH)}_2) - [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] = -986,2 - [-634,3 - 285,8] = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo negativo indica una reacción exotérmica. La masa molar del CaO es 56 g mol^{-1} , de modo que 0,25 g son 0,004464 mol. Entonces,

$$Q = n\Delta H_r^\circ = (0,004464)(-66,1) = -0,295 \text{ kJ} = -295 \text{ J}.$$

$\Delta H_r^\circ = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \text{se liberan } 295 \text{ J}$

Cuestión 4 · Pila de magnesio y plata

El magnesio tiene el potencial de reducción menor y se oxida en el ánodo; los iones plata se reducen en el cátodo. Igualando electrones:

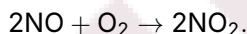


por lo que la reacción global es $\text{Mg} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Ag}$. El potencial estándar es

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = 0,80 - (-2,37) = 3,17 \text{ V}.$$

Cuestión 5 · Contaminación atmosférica

Los gases de escape pueden contener CO_2 , que intensifica el efecto invernadero; CO, que es tóxico; y NO_x , que contribuye al smog y a la lluvia ácida. Un ejemplo de oxidación atmosférica es



Los catalizadores de tres vías reducen CO, hidrocarburos y NO_x ; también ayudan el mantenimiento de los motores, el transporte público, compartir vehículo y el uso de tecnologías de menor emisión.

Cuestión 6 · Reacciones orgánicas

La cloración del metano es una sustitución radicalaria que se inicia con luz; la hidratación y la hidrogenación son adiciones, la reacción con KOH es una neutralización y la del metanol con ácido acético es una esterificación.

- a) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ clorometano y cloruro de hidrógeno,
- b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanol,
- c) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$ eteno,
- d) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ etanoato de potasio y agua,
- e) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ etanoato de metilo y agua.