

Junio de 2006

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Energía de ionización y enlaces del boro

- a) **Falsa.** La primera energía de ionización es la energía que hay que suministrar para extraer un electrón de un átomo gaseoso: $B(g) \rightarrow B^+(g) + e^-$.
- b) **Verdadera.** B y Li están en el segundo período, pero B está más a la derecha y retiene con más fuerza sus electrones; su primera energía de ionización es mayor.
- c) **Verdadera.** B tiene configuración $1s^2 2s^2 2p^1$, es decir, tres electrones de valencia; puede compartirlos para formar tres enlaces covalentes.
- d) **Falsa.** En BH_3 , el boro utiliza sus tres electrones de valencia en tres enlaces B-H; no conserva un par libre y queda rodeado por seis electrones.

a) Falsa; b) Verdadera; c) Verdadera; d) Falsa.

Cuestión 2 · Ley de velocidad y temperatura

Como la reacción elemental es $2A + B \rightarrow 3C$, la ley de velocidad recoge los coeficientes de los reactivos como exponentes:

$$v = k[A]^2[B].$$

La velocidad se expresa en $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Al ser de orden total 3, las unidades de k son

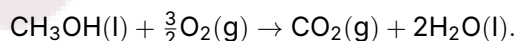
$$[k] = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{L}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

Aumentar la temperatura eleva la constante cinética k y la velocidad. Aumentar el volumen a temperatura constante reduce las concentraciones; si todas se multiplican por un factor $f < 1$, v cambia a $k f^3 [A]^2 [B]$, por lo que disminuye.

$$v = k[A]^2[B]; \quad [v] = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}; \quad [k] = \text{L}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

Cuestión 3 · Combustiones y entalpías de formación

Las combustiones ajustadas son



La entalpía estándar de formación es nula para los elementos en sus estados estándar: C(s) como grafito, $H_2(g)$ y $O_2(g)$. Para cada combustión usamos

$$\Delta H_c^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}).$$

De este modo, las entalpías de combustión del carbono e hidrógeno son las entalpías de formación de CO_2 y H_2O . Al despejar en la combustión del metanol:

$$\Delta H_f^\circ(CH_3OH) = \Delta H_c^\circ(C) + 2\Delta H_c^\circ(H_2) - \Delta H_c^\circ(CH_3OH).$$

$$\Delta H_f^\circ(C, H_2, O_2) = 0; \quad \Delta H_f^\circ(CH_3OH) = \Delta H_c^\circ(C) + 2\Delta H_c^\circ(H_2) - \Delta H_c^\circ(CH_3OH).$$

Cuestión 4 · pH de disoluciones salinas

HNO_3 es un ácido fuerte, por lo que su disolución es ácida. NH_4Cl es ácido porque NH_4^+ cede protones y Cl^- no hidroliza apreciablemente. $NaCl$ procede de ácido y base fuertes y es neutro. KF es básico porque F^- , base conjugada de HF débil, reacciona con el agua.

A igual concentración, HNO_3 produce más H_3O^+ que la sal ácida NH_4Cl ; las dos disoluciones neutra y básica quedan después:

$$\text{pH}(\text{HNO}_3) < \text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) < \text{pH}(\text{NaCl}) < \text{pH}(\text{KF}).$$

Ácidas: HNO_3 , NH_4Cl ; neutra: NaCl ; básica: KF .

Cuestión 5 · Isomería

- Propanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, y propanona, CH_3COCH_3 , son isómeros de función: aldehído y cetona.
- 1-buteno, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, y 2-buteno, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, son isómeros de posición del doble enlace.
- 2,3-dimetilbutano, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, y 3-metilpentano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, son isómeros de cadena.
- Etilmetiléter, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, y 1-propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, son isómeros de función: éter y alcohol.

a) Función; b) posición; c) cadena; d) función.

Opción A

Problema 1 · Disoluciones de ácido metanoico y HCl

La masa molar de HCOOH es 46 g/mol. En 100 mL hay $1,61/46 = 0,0350$ mol, así que la concentración inicial es $C = 0,350$ M. Sea $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ en el equilibrio del ácido débil:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Resolvemos la ecuación cuadrática, no la aproximación $C - x \approx C$:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Así, $\alpha = x/C = 0,0224 = 2,24\%$ y $\text{pH} = -\log x = 2,105 \approx 2,1$. Si se usa la aproximación de ácido débil $x \approx \sqrt{K_a C}$, se obtiene 2,27%; la corrección exacta es pequeña pero apreciable.

La disolución de HCl tiene la misma concentración analítica, 0,350 M, y es un ácido fuerte:

$$\text{pH}(\text{HCl}) = -\log(0,350) = 0,456.$$

En equivalencia se requiere un mol de KOH por mol de HCOOH; por tanto,

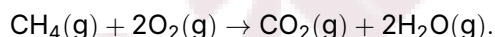
$$V_{\text{KOH}} = \frac{0,0350}{0,15} = 0,233 \text{ L} = 233 \text{ mL}.$$

Para subir el pH de la disolución de HCl a 1, debe quedar $[\text{H}^+] = 0,10$ M. En 0,100 L quedan 0,010 mol; se neutralizan $0,035 - 0,010 = 0,025$ mol. La masa de NaOH es $(0,025)(40) = 1,00$ g.

$\alpha = 2,24\%; \quad \text{pH}(\text{HCOOH}) = 2,105; \quad \text{pH}(\text{HCl}) = 0,456; \quad V_{\text{KOH}} = 233 \text{ mL}; \quad m(\text{NaOH}) = 1,00 \text{ g}.$
--

Problema 2 · Combustión del metano

La combustión completa con agua en fase gaseosa es



Con las entalpías de formación:

$$\Delta H_c^\circ = [-394 + 2(-242)] - (-75) = -803 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para liberar 4600 kJ se queman $n = 4600/803 = 5,73$ mol de metano. A 25 °C y 1 atm,

$$V = \frac{nRT}{P} = (5,73)(0,082)(298) = 140 \text{ L}.$$

$\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4) = -803 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad V(\text{CH}_4) \approx 140 \text{ L}.$

Opción B

Problema 1 · Equilibrio de formación de amoníaco

Sea ξ la extensión de $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. En el equilibrio:

$$n(\text{N}_2) = 1 - \xi, \quad n(\text{H}_2) = 3 - 3\xi, \quad n(\text{NH}_3) = 2\xi, \quad n_{\text{tot}} = 4 - 2\xi.$$

El 28% molar de amoníaco implica $2\xi/(4 - 2\xi) = 0,28$, de donde $\xi = 0,4375$ mol. Resultan 0,5625 mol de N_2 , 1,6875 mol de H_2 y 0,8750 mol de NH_3 ; $n_{\text{tot}} = 3,125$ mol.

La presión total es

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(3,125)(0,082)(780)}{0,4} = 499,7 \text{ atm}.$$

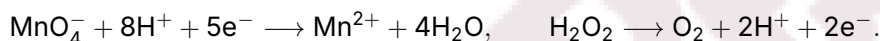
Las presiones parciales son $p_{\text{NH}_3} = 0,28P$, $p_{\text{N}_2} = 0,18P$ y $p_{\text{H}_2} = 0,54P$. Por tanto,

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}.$$

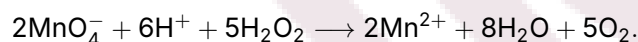
$n(\text{N}_2) = 0,5625 \text{ mol}; \quad n(\text{H}_2) = 1,6875 \text{ mol}; \quad n(\text{NH}_3) = 0,8750 \text{ mol}; \quad P = 499,7 \text{ atm}; \quad K_p = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}.$
--

Problema 2 · Oxidación del agua oxigenada

En medio ácido, el permanganato se reduce y el peróxido se oxida:



Al igualar diez electrones, la reacción global es



Su potencial estándar es $E^\circ = 1,51 - 0,68 = 0,83 \text{ V}$, positivo, así que es espontánea.

Los 2 L de oxígeno a 25 °C y 1 atm son

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{2}{(0,082)(298)} = 0,0818 \text{ mol}.$$

La reacción forma un mol de O_2 por cada mol de H_2O_2 consumido, así que hacen falta 0,0818 mol, equivalentes a 2,78 g de peróxido. Se consumen $(2/5)(0,0818) = 0,0327$ mol de permanganato; el exceso es $0,200 - 0,0327 = 0,1673$ mol.

$E^\circ = 0,83 \text{ V}; \quad m(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,78 \text{ g}; \quad n(\text{MnO}_4^-)_{\text{exceso}} = 0,167 \text{ mol}.$
--