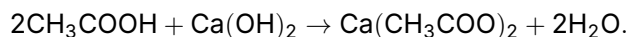


Resolución razonada de los problemas y cuestiones.

Problemas · Estequiometría, equilibrio y ácido-base

Problema 1 · Preparación de acetato de calcio

Ajustamos primero la neutralización: hacen falta dos moles de ácido acético por cada mol de hidróxido de calcio:



Los 25 mL de disolución tienen una masa de $(25)(1,065) = 26,625$ g; el ácido es el 58%:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,58(26,625) = 15,4425 \text{ g}, \quad n = \frac{15,4425}{60} = 0,25738 \text{ mol}.$$

Por la proporción 2:1, se requieren 0,12869 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A 0,5 M:

$$V = \frac{n}{C} = \frac{0,12869}{0,5} = 0,25738 \text{ L} = 257,4 \text{ mL}.$$

La cantidad teórica de acetato de calcio es 0,12869 mol. Con $M(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 158 \text{ g mol}^{-1}$:

$$m_{\text{teórica}} = 20,33 \text{ g}, \quad \eta = 100 \frac{17,9}{20,33} = 88,04\%.$$

Para calcular el agua realmente formada, usamos la cantidad real de producto obtenida: por cada mol de acetato se forman 2 mol de agua.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{17,9}{158} = 0,2266 \text{ mol}, \quad m(\text{H}_2\text{O}) = (0,2266)(18) = 4,08 \text{ g}.$$

Con rendimiento teórico del 100%, se habrían formado 4,63 g de agua. La solución de referencia redondea primero a 0,23 mol de agua y obtiene 4,14 g; sin redondear antes del final, la cantidad correspondiente al rendimiento medido es 4,08 g.

$V_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 257,4 \text{ mL}; \quad \eta = 88,04\%; \quad m(\text{H}_2\text{O}, \text{ real}) = 4,08 \text{ g}$

Problema 2 · Equilibrio de descomposición del NOCl

Para $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, definimos $y = p_{\text{NO}}$ en el equilibrio. Como se parte solo de NOCl, la estequiometría da $p_{\text{Cl}_2} = y/2$. Con $p_{\text{NOCl}} = 0,16 \text{ atm}$:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{NOCl}}^2} = \frac{y^3}{2(0,16)^2} = 0,0168.$$

De aquí, $y = 0,09512 \text{ atm}$ y $p_{\text{Cl}_2} = 0,04756 \text{ atm}$. Puesto que $\Delta n_{\text{gas}} = 1$:

$$K_p = K_c(RT), \quad K_c = \frac{0,0168}{(0,082)(513)} = 3,99 \cdot 10^{-4}.$$

El NOCl que se introdujo inicialmente es el que queda en equilibrio más el que se descompuso. Su presión inicial equivalente es $0,16 + y = 0,25512 \text{ atm}$. Aplicamos la ecuación de los gases ideales:

$$n_0 = \frac{P_0 V}{RT} = \frac{(0,25512)(2)}{(0,082)(513)} = 0,01211 \text{ mol}.$$

$K_c = 3,99 \cdot 10^{-4}; \quad p_{\text{NO}} = 0,09512 \text{ atm}; \quad p_{\text{Cl}_2} = 0,04756 \text{ atm}; \quad n_0(\text{NOCl}) = 0,01211 \text{ mol}$

Problema 3 · Ácido benzoico

El porcentaje ionizado es $\alpha = 0,076$. Para una concentración inicial $C = 0,010 \text{ M}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-] = C\alpha = (0,010)(0,076) = 7,60 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Quedan $C(1 - \alpha) = 0,00924 \text{ M}$ de ácido sin ionizar. Así:

$$K_a = \frac{(C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{(7,60 \cdot 10^{-4})^2}{0,00924} = 6,25 \cdot 10^{-5}, \quad \text{pH} = -\log(7,60 \cdot 10^{-4}) = 3,119.$$

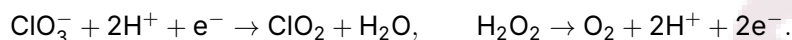
Para 2 kg de aceitunas, el máximo permitido es $(0,5)(2) = 1,0 \text{ g}$ de ácido. Con $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = 122 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n = \frac{1,0}{122} = 0,008197 \text{ mol}, \quad V = \frac{n}{C} = \frac{0,008197}{0,010} = 0,820 \text{ L}.$$

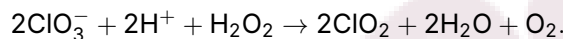
$$K_a = 6,25 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 3,119; \quad V_{\text{disolución}} = 0,820 \text{ L}$$

Problema 4 · Obtención de dióxido de cloro

El cloro pasa de número de oxidación +5 en ClO_3^- a +4 en ClO_2 ; por tanto, se reduce. El peróxido se oxida a oxígeno:



Multiplicamos la primera semirreacción por 2 y sumamos:



La ecuación molecular ajustada es



Hay $n(\text{H}_2\text{O}_2) = (0,250)(0,08) = 0,0200 \text{ mol}$ y $n(\text{NaClO}_3) = (0,200)(0,15) = 0,0300 \text{ mol}$. La proporción requiere 2 mol de clorato por mol de peróxido: para consumir todo el peróxido harían falta 0,0400 mol de clorato. El clorato es limitante y produce la misma cantidad de ClO_2 :

$$n(\text{ClO}_2) = 0,0300 \text{ mol}.$$

A 20°C y $P = 790/760 = 1,0395 \text{ atm}$:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,0300)(0,082)(293)}{1,0395} = 0,694 \text{ L}.$$

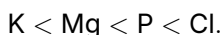
$$n(\text{ClO}_2) = 0,0300 \text{ mol}; \quad V(\text{ClO}_2) = 0,694 \text{ L}$$

Cuestiones · Estructura, enlace y equilibrio

Cuestión 1 · Configuración electrónica y propiedades periódicas

Elemento	Configuración electrónica	Grupo	Periodo
Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	2	3
P	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	15	3
Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	17	3
K	$[\text{Ar}]4s^1$	1	4

La energía de ionización aumenta, en general, hacia arriba y a la derecha en la tabla. Por eso el K, abajo y a la izquierda, tiene el valor menor; en el tercer periodo aumenta desde Mg hacia Cl:



K cede un electrón y Cl lo capta; ambos alcanzan configuración estable de gas noble. La fórmula del compuesto iónico es KCl. P y Cl son no metales y comparten electrones. P puede formar tres enlaces sencillos y conservar un par libre; aplicando el octeto, la fórmula covalente es PCl_3 .

$\text{K} < \text{Mg} < \text{P} < \text{Cl}$ (energía de ionización); KCl iónico; PCl_3 covalente

Cuestión 2 · Lewis, hibridación y polaridad

- F_2CO : Lewis es $\text{F} - \text{C}(=\text{O}) - \text{F}$; C tiene tres regiones electrónicas, disposición trigonal plana e hibridación sp^2 .
- HCN : estructura $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$; en torno al C hay dos regiones, geometría lineal e hibridación sp . La molécula es lineal y polar por sus extremos distintos y el enlace $\text{C} \equiv \text{N}$ polar.
- NBr_3 : N central con tres enlaces N-Br y un par libre; cuatro regiones electrónicas tetraédricas, hibridación sp^3 . La molécula es piramidal trigonal y polar.

HCN : lineal y polar; NBr_3 : piramidal trigonal y polar

Cuestión 3 · Equilibrio de disociación de NH_4HS

En $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, la reacción directa es endotérmica.

- a) Verdadera.** Para establecer el equilibrio heterogéneo debe quedar sólido presente. Si se introduce muy poca cantidad, puede agotarse antes de alcanzarse la presión de equilibrio de NH_3 y H_2S .
- b) Falsa.** La actividad de un sólido puro es constante; añadir más NH_4HS no cambia las presiones de equilibrio ni la producción de gases, mientras quede sólido.
- c) Falsa.** Al subir la temperatura se favorece la disociación endotérmica; se consume sólido y aumentan los gases.
- d) Falsa.** Al reducir el volumen, el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos moles gaseosos, el izquierdo. Disminuye la cantidad de H_2S en el nuevo equilibrio.

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

Cuestión 4 · Ácido-base

- a) Falsa.** $0,100(0,5) = 0,050$ mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aportan 0,100 mol de OH^- . El HCl aporta $0,150(0,75) = 0,1125$ mol de H^+ . Sobran 0,0125 mol de H^+ en 0,250 L: la disolución es ácida.
- b) Falsa.** Hay 0,080 mol de HCl y 0,060 mol de NH_3 . La neutralización deja 0,020 mol de ácido fuerte en exceso, así que la mezcla es ácida.
- c) Verdadera.** NH_4Cl aporta el ion común NH_4^+ y desplaza $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ a la izquierda; baja $[\text{OH}^-]$ y el pH.
- d) Verdadera.** NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 , por lo que se hidroliza y la disolución de NH_4Cl es ácida.

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

Cuestión 5 · Ley de velocidad

Al duplicar $[A]$, la velocidad se cuadruplica: el orden respecto de A es 2. Al reducir $[B]$ a la mitad, la velocidad queda en la mitad: el orden respecto de B es 1. Así,

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

En 5 L, $[A]_0 = 1/5 = 0,20 \text{ M}$ y $[B]_0 = 2/5 = 0,40 \text{ M}$. De $v_0 = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$:

$$k = \frac{4,72 \cdot 10^{-3}}{(0,20)^2(0,40)} = 0,295 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

La velocidad de reacción cumple $v = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$. Por tanto:

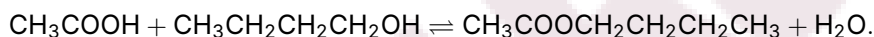
$$-\frac{d[B]}{dt} = 2v = 9,44 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}, \quad \frac{d[C]}{dt} = v = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}.$$

Si se comprime el reactor a la mitad, ambas concentraciones se duplican. Como $v \propto [A]^2[B]$, la velocidad se multiplica por $2^2 \cdot 2 = 8$.

$$v = k[A]^2[B]; \quad k = 0,295 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}; \quad v_{\text{desaparición}}(B) = 9,44 \cdot 10^{-3}; \quad v_{\text{formación}}(C) = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

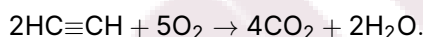
Cuestión 6 · Reacciones y formulación

1. Deshidratación del propan-1-ol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ calor}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Se forma propeno.
2. Adición de HBr al but-2-eno: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$. Se forma 2-bromobutano.
3. Esterificación del ácido etanoico con butan-1-ol:



Se forma etanoato de butilo.

4. Si se trata de combustión completa del etino, ajustamos C y H y después O:



Es una combustión; los productos son dióxido de carbono y agua.

- 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.

propeno; 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 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$