

Resolución razonada de las cuestiones y problemas de los cinco bloques.

Bloque 1 · Tabla periódica y geometría molecular

Cuestión 1A · Energía de ionización e iones

La primera energía de ionización suele aumentar de izquierda a derecha en un período y disminuir al bajar en un grupo. Na es un metal alcalino y cede con facilidad un electrón; Mg tiene una subcapa $3s$ completa. En el período 2, O tiene menor energía de ionización que F por la repulsión adicional al aparearse electrones en un orbital $2p$, y Ne, con capa cerrada, presenta la mayor:

$$\text{Na} < \text{Mg} < \text{O} < \text{F} < \text{Ne}.$$

Los iones más probables son Na^+ , Mg^{2+} , O^{2-} y F^- . Ne ya tiene configuración de gas noble y no suele formar un ion estable. Los cuatro iones formados son isoelectrónicos (10 electrones); cuanto mayor es la carga nuclear, menor es el radio:

$$\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-}.$$

$E_i : \text{Na} < \text{Mg} < \text{O} < \text{F} < \text{Ne}; \quad r : \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$
--

Cuestión 1B · Estructura de Lewis y forma de las moléculas

- CCl_4 : cuatro enlaces C–Cl, geometría tetraédrica; su simetría hace que los dipolos se cancelen, por lo que es apolar.
- PCl_3 : el P central tiene tres enlaces y un par libre; la geometría es piramidal trigonal y la molécula es polar.
- OCl_2 : el O central tiene dos enlaces y dos pares libres; la geometría es angular y la molécula es polar.

La disposición de pares electrónicos alrededor del átomo central es tetraédrica en los tres casos: cuatro regiones electrónicas en CCl_4 , y cuatro regiones (tres enlaces y un par libre, o dos enlaces y dos pares libres) en PCl_3 y OCl_2 .

Bloque 2 · Valoración redox y combustión

Problema 2A · Valoración de agua oxigenada

En medio ácido, el permanganato se reduce de Mn(VII) a Mn(II) y el peróxido se oxida a oxígeno. Al ajustar por semirreacciones se obtiene



Los moles de permanganato gastados son

$$n(\text{KMnO}_4) = (0,020)(0,025) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

La proporción $\text{KMnO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ es 2 : 5, así que reaccionan $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2O_2 . En 25 mL,

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{0,025} = 0,0500 \text{ M}.$$

La reacción produce la misma cantidad de moles de O_2 que de H_2O_2 consumido. A 0°C y 1 atm:

$$V(\text{O}_2) = nRT/P = (1,25 \cdot 10^{-3})(0,082)(273) = 0,0280 \text{ L} = 28,0 \text{ mL}.$$

Los resultados impresos para estos dos apartados son diez veces mayores que los que se deducen de la concentración y volúmenes indicados.

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0500 \text{ M}; \quad V(\text{O}_2) = 28,0 \text{ mL}$$

Problema 2B · Combustión del octano

La ecuación ajustada para formar agua líquida es



La entalpía molar de combustión se calcula con entalpías estándar de formación:

$$\Delta H_c^\circ = 8(-395,5) + 9(-285,8) - (-249,9) = -5486,3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_c^\circ = -5486,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Un litro de octano tiene masa $0,79 \text{ kg} = 790 \text{ g}$, luego contiene $790/114 = 6,93 \text{ mol}$. Su combustión libera $(6,93)(5486,3) = 3,80 \cdot 10^4 \text{ kJ} = 3,80 \cdot 10^7 \text{ J}$. Al precio dado, ese litro cuesta 0,97 €, así que producir 10^6 J cuesta

$$0,97 \frac{10^6}{3,80 \cdot 10^7} = 0,0255 \text{ €}.$$

$$\text{Coste por } 10^6 \text{ J} \approx 0,0255 \text{ €}$$

Para fundir 1 kg de hielo hacen falta

$$Q = \frac{1000}{18}(6,01) = 333,9 \text{ kJ}.$$

La cantidad de octano necesaria es $333,9/5486,3 = 0,0609 \text{ mol}$, de masa 6,94 g. Con densidad $0,79 \text{ g mL}^{-1}$,

$$V = \frac{6,94}{0,79} = 8,78 \text{ mL}.$$

$$V(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 8,78 \text{ mL}$$

Bloque 3 · Solubilidad y electroquímica

Cuestión 3A · Precipitación de sulfato de bario

Al mezclar las disoluciones, el volumen total es 0,150 L. Las concentraciones justo después de mezclar, antes de precipitar, son

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = \frac{(0,100)(7,5 \cdot 10^{-4})}{0,150} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ba}^{2+}]_0 = \frac{(0,050)(0,015)}{0,150} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

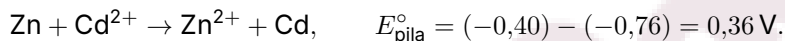
El producto iónico es $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-6}$, mucho mayor que $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Por tanto, precipita BaSO_4 .

$$Q > K_{ps}; \quad \text{se forma un precipitado de } \text{BaSO}_4$$

Una vez alcanzado el equilibrio con sólido presente, añadir Ba^{2+} o SO_4^{2-} eleva el producto iónico y hace que precipite más BaSO_4 . Si se diluye la mezcla de equilibrio hasta 1 L, las concentraciones iónicas disminuyen y el producto iónico queda por debajo de K_{ps} ; una parte del sólido se disuelve hasta recuperar la saturación.

Cuestión 3B · Pila de cinc y cadmio

Interpretamos el símbolo del enunciado « C^{2+} » como Cd^{2+} , correspondiente a la pareja Cd^{2+}/Cd que se da en los potenciales. Como $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ es mayor que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, el Cd^{2+} se reduce y el Zn se oxida:



En la pila, Zn es el ánodo ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) y Cd es el cátodo ($\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$).



Bloque 4 · Equilibrios químicos y ácido-base

Problema 4A · Equilibrio entre yodo e hidrógeno

En 1 L a 227°C (500 K), cada presión parcial es $p_i = n_i RT/V$:

$$p(\text{HI}) = 0,0906 \text{ atm}, \quad p(\text{I}_2) = 0,0599 \text{ atm}, \quad p(\text{H}_2) = 0,0857 \text{ atm}.$$

La presión total es la suma, $P_{\text{total}} = 0,236 \text{ atm}$. Para $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$,

$$K_p = \frac{p(\text{HI})^2}{p(\text{I}_2)p(\text{H}_2)} = 1,60.$$

$$P_{\text{HI}} = 0,0906; \quad P_{\text{I}_2} = 0,0599; \quad P_{\text{H}_2} = 0,0857; \quad P_{\text{total}} = 0,236 \text{ atm}; \quad K_p = 1,60$$

Tras hacer el vacío, los moles iniciales son $n_0(\text{I}_2) = 10/253,8 = 0,03940$ y $n_0(\text{HI}) = 10/127,9 = 0,07819$. Como no hay H_2 al inicio, la mezcla evoluciona hacia la izquierda. Si se forman x moles de H_2 ,

$$K_p = \frac{(0,07819 - 2x)^2}{(0,03940 + x)x} = 1,60, \quad x = 0,01844 \text{ mol}.$$

Así, $n(\text{HI}) = 0,04131$, $n(\text{I}_2) = 0,05784$ y $n(\text{H}_2) = 0,01844 \text{ mol}$. Las masas correspondientes son

$$m(\text{HI}) = 5,28 \text{ g}, \quad m(\text{I}_2) = 14,68 \text{ g}, \quad m(\text{H}_2) = 0,0372 \text{ g}.$$

Los valores impresos difieren ligeramente y no satisfacen con exactitud el K_p obtenido de las presiones del primer apartado.

$$m(\text{HI}) \approx 5,28 \text{ g}; \quad m(\text{I}_2) \approx 14,68 \text{ g}; \quad m(\text{H}_2) \approx 0,0372 \text{ g}$$

Problema 4B · Ácido nitroso

El pH fija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} = 3,162 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Para $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$, si x es esta concentración,

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x}, \quad C_0 = x + \frac{x^2}{K_a} = 0,02538 \text{ M}.$$

La concentración de ácido no disociado es $[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = C_0 - x = 0,02222 \text{ M}$, y el grado de disociación es

$$\alpha = \frac{x}{C_0} (100\%) = 12,46\%.$$

$$C_0 = 2,538 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = 2,222 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad \alpha = 12,46\%$$

En 10 mL hay $0,02538(0,010) = 2,538 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido. Los 5 mL de NaOH aportan $0,005(0,1) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de OH^- . La base está en exceso, por lo que la disolución resultante es básica.

La disolución resultante es básica.

Bloque 5 · Química orgánica

Cuestión 5A · Transformaciones orgánicas

El esquema contiene una deshidratación de alcohol, adiciones a dobles o triples enlaces y sustitución con amoníaco:

- a1) La deshidratación ácida del propan-1-ol produce propeno, $A = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. El bromo se adiciona al doble enlace y forma $B = \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, 1,2-dibromopropano.
- a2) Al eliminar agua del propan-2-ol se forma propeno, $C = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. La adición de HBr da $D = \text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$, 2-bromopropano. La sustitución con NH_3 da $E = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, propan-2-amina.
- a3) La adición de una molécula de HBr al etino da $F = \text{CH}_2=\text{CHBr}$, bromoeteno. La adición de Br_2 al doble enlace produce $G = \text{CH}_2\text{BrCHBr}_2$, 1,1,2-tribromoetano.

Cuestión 5B · Formulación y nomenclatura

- a) Propanona: CH_3COCH_3 .
- b) 1,2,3-propanotriol: $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$.
- c) Ácido butanoico: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
- d) Trióxido de azufre: SO_3 .
- e) Pentaóxido de dinitrógeno: N_2O_5 .
- f) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_3$: pent-3-in-2-ol.
- g) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$: 2-metilpropano.
- h) NaClO : hipoclorito de sodio.
- i) O_3 : ozono.
- j) H_3PO_4 : ácido fosfórico.