

Resolución razonada de los problemas de los bloques A y B y de las seis cuestiones del bloque C.

Bloque A · Termoquímica, equilibrio y redox

Problema 1A · Formación y combustión del metano

Aplicamos la ley de Hess a la formación del metano, $\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$. La entalpía de combustión del metano es la suma de las entalpías de formación de los productos menos la del metano:

$$-890,0 = [-393,5 + 2(-285,8)] - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4), \quad \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -75,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Cien gramos de metano son $100/16 = 6,25$ mol. Por la ecuación ajustada de combustión, cada mol produce un mol de CO_2 y libera 890,0 kJ. A 25°C y 1 atm,

$$V(\text{CO}_2) = \frac{nRT}{P} = \frac{(6,25)(0,082)(298)}{1} = 152,7 \text{ L}, \quad Q = (6,25)(-890,0) = -5562,5 \text{ kJ}.$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -75,1 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad V(\text{CO}_2) = 152,7 \text{ L}; \quad Q = -5562,5 \text{ kJ}$$

Problema 1B · Descomposición del trióxido de azufre

Por mol de SO_3 descompuesto, $\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, la entalpía es

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = -296,06 - (-395,18) = 99,12 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La reacción absorbe calor. A 298 K, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 99,12 - 298(0,0948) = 70,9 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$, así que no es espontánea en condiciones estándar. La temperatura de equilibrio se obtiene de $\Delta G^\circ = 0$:

$$T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{99,12}{0,0948} = 1045,6 \text{ K} = 772,4^\circ\text{C}.$$

$$\Delta H_r^\circ = +99,12 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta G_{298}^\circ > 0; \quad T_{\text{eq}} \approx 1046 \text{ K}$$

Problema 2 · Equilibrio del proceso Deacon

La reacción ajustada es $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Las cantidades iniciales y el cloro formado son

$$n_0(\text{HCl}) = \frac{3,285}{36,5} = 0,0900, \quad n_0(\text{O}_2) = \frac{3,616}{32} = 0,1130, \quad n_{\text{eq}}(\text{Cl}_2) = \frac{2,655}{71} = 0,03739 \text{ (mol)}.$$

El avance es $\xi = n(\text{Cl}_2)/2 = 0,01869$ mol. Por la estequiometría, en el equilibrio hay 0,01522 mol de HCl, 0,09431 mol de O_2 , y 0,03739 mol de cada producto. Dividimos por 10 L para obtener las concentraciones:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]^2[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]} \approx 3,87 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}.$$

Las presiones parciales se calculan con $p_i = n_i RT/V$ a $T = 663 \text{ K}$:

$$p(\text{HCl}) = 0,0827 \text{ atm}, \quad p(\text{O}_2) = 0,5127 \text{ atm}, \quad p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) = 0,2033 \text{ atm}.$$

Por tanto,

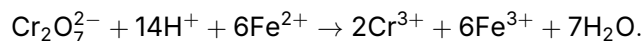
$$K_p = \frac{p(\text{Cl}_2)^2 p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{HCl})^4 p(\text{O}_2)} \approx 71,2 \text{ atm}^{-1}.$$

El mismo resultado se obtiene de $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, con $\Delta n = 4 - 5 = -1$. Los valores impresos junto al enunciado para K_c , las presiones parciales y K_p no satisfacen simultáneamente las cantidades iniciales y el cloro formado.

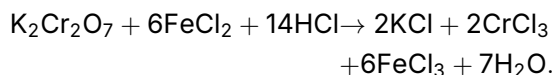
$$K_c \approx 3,87 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}; \quad K_p \approx 71,2 \text{ atm}^{-1}$$

Problema 3 · Valoración redox con dicromato

El dicromato oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} y se reduce de Cr(VI) a Cr(III) . La ecuación iónica ajustada es



Al añadir los iones espectadores, se obtiene la ecuación molecular



Hay $80 \text{ mL} \times 0,06 \text{ mol L}^{-1} = 0,0048 \text{ mol}$ de dicromato, que requerirían $0,0288 \text{ mol}$ de FeCl_2 . La muestra de hierro(II) contiene $3,172 / (55,9 + 2 \cdot 35,5) = 0,0250 \text{ mol}$, por lo que FeCl_2 es el reactivo limitante. La proporción $\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$ es 1 : 1:

$$m(\text{FeCl}_3) = 0,0250[55,9 + 3(35,5)] = 4,06 \text{ g}.$$

Problema 4 · Fórmula y adición de HBr

En 100 g del compuesto, las cantidades de C y H son $85,7/12 = 7,142$ y $14,3/1 = 14,3$ moles. Su proporción es 1 : 2, así que la fórmula empírica es CH_2 . La masa molar experimental, usando $P = 740/760 \text{ atm}$ y $T = 300 \text{ K}$, es

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(1,66)(0,082)(300)}{(740/760)(1)} = 42,0 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa de la fórmula empírica es 14 g mol^{-1} y $42/14 = 3$; la fórmula molecular es C_3H_6 , prop-1-eno. La adición de HBr sigue la orientación de Markovnikov en ausencia de peróxidos: el H se une al carbono con más H y Br al carbono central.



A es propeno y B es 2-bromopropeno.

Bloque B · Cinética, estructura y ácido-base

Cuestión 1A · Dimerización del dióxido de nitrógeno

El equilibrio es $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. A 0°C predomina el dímero incoloro y a 100°C aumenta el NO_2 pardo; el aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda, así que la dimerización directa es exotérmica. Si a 100°C aumenta la presión, se favorece el lado con menos moles gaseosos, N_2O_4 , y disminuye el color pardo.

Para la disociación $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, partimos de un mol de dímero y llamamos α a la fracción disociada. En equilibrio hay $1 - \alpha$ mol de N_2O_4 y 2α mol de NO_2 , con $1 + \alpha$ moles totales. Por ello,

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P, \quad p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P,$$
$$K_p = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}.$$

Cuestión 1B · Ley de velocidad

Al ser de primer orden respecto de A y de B, la ley de velocidad es $v = k[A][B]$. Entonces,

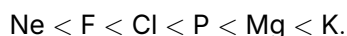
$$k = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{(0,2)(0,8)} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Para $[A] = [B] = 0,3 \text{ M}$,

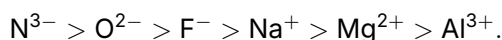
$$v = k(0,3)(0,3) = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Cuestión 2 · Tamaño atómico e iónico

En un periodo, el radio atómico disminuye de izquierda a derecha al aumentar la carga nuclear efectiva; al bajar por un grupo aumenta al añadirse niveles electrónicos. Por tanto, de menor a mayor radio atómico:



Las seis especies iónicas tienen diez electrones y son isoelectrónicas. En una serie isoelectrónica, un mayor número de protones atrae con más fuerza la misma nube electrónica, reduciendo el radio. Así, de mayor a menor:



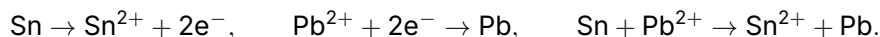
Cuestión 3 · Geometría y polaridad molecular

CF_4 tiene cuatro enlaces alrededor de C y geometría tetraédrica; su simetría cancela los dipolos, por lo que es apolar. CO_2 tiene dos enlaces dobles $\text{C}=\text{O}$ en disposición lineal; también es apolar. Cl_2CO tiene tres regiones

de enlace en torno al C (dos C-Cl y un C=O), geometría trigonal plana, y sus dipolos no se cancelan: es polar. NCl₃ tiene tres enlaces y un par libre en N, geometría piramidal trigonal y momento dipolar no nulo: es polar.

Cuestión 4 · Pila de estaño y plomo

Usando los potenciales estándar $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) \approx -0,14 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) \approx -0,13 \text{ V}$, el estaño se oxida en el ánodo y Pb²⁺ se reduce en el cátodo:



La fuerza electromotriz estándar es

$$E_{\text{pila}}^\circ = (-0,13) - (-0,14) = 0,01 \text{ V}.$$

Cuestión 5 · Carácter de las disoluciones

a) El ácido acético y NaOH tienen los mismos moles y se neutralizan por completo; queda acetato, base conjugada de un ácido débil, por lo que la disolución es básica. **b)** HCl y NaOH fuertes y equimolares se neutralizan por completo; NaCl no se hidroliza y la disolución es neutra. **c)** NaCl es neutro, mientras que el acetato de sodio se hidroliza formando OH⁻; la mezcla es básica. **d)** HCl y NH₃ equimolares forman NH₄Cl; el ion NH₄⁺ es ácido, así que la disolución es ácida.

Cuestión 6 · Reacciones orgánicas

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ etanoato de sodio y agua,
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{I}$ etanamina y yoduro de amonio,
- c) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanol,
- d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 1,2-dibromopropano.