

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

Bloque A · Ácido-base, solubilidad y reacciones químicas

Problema 1A · Ácidos fuerte y débil

El HCl es un ácido fuerte y se disocia prácticamente por completo, mientras que el ácido acético es débil. Por eso, a igual concentración inicial, el HCl produce más iones hidronio. Para el ácido acético resolvemos su equilibrio:

$$K_a = \frac{x^2}{0,25 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a(0,25)}}{2} = 2,112 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Así, $\text{pH}_{\text{HCl}} = -\log(0,25) = 0,60$ y $\text{pH}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\log x = 2,68$. La disolución de HCl es más ácida.

$$\text{pH}_{\text{HCl}} = 0,60; \quad \text{pH}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 2,68$$

La cantidad de HCl en 150 mL es $n = 0,25(0,150) = 0,0375$ mol. Para igualar el pH del ácido acético, la concentración final de HCl debe ser $2,112 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. El volumen final necesario es

$$V_f = \frac{n}{[\text{H}^+]_f} = \frac{0,0375}{2,112 \cdot 10^{-3}} = 17,75 \text{ L.}$$

Como ya había 0,150 L, se añaden aproximadamente 17,60 L de agua.

$$V(\text{H}_2\text{O}) \approx 17,60 \text{ L}$$

Problema 1B · Solubilidad de dos sales

Para el sulfato de bario, $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Si su solubilidad molar es s , cada ion alcanza concentración s :

$$K_{ps} = s^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, \quad s = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$S(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Para $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$, las concentraciones de equilibrio son s y $2s$. Por tanto,

$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3 = 1,8 \cdot 10^{-11}, \quad s = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

La concentración de OH^- es $2s = 3,30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, de modo que $\text{pOH} = 3,48$ y $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,52$. Los valores impresos en el enunciado para esta sal no se obtienen de $K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11}$.

$$S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad \text{pH} \approx 10,52$$

Problema 2 · Descomposición del cloruro de amonio

La reacción es $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$. Con las entalpías estándar de formación,

$$\Delta H_r^\circ = [-46,3 + (-92,3)] - [-315,4] = +176,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Es endotérmica. Una muestra de 87 g al 79% contiene 68,73 g de NH_4Cl , es decir,

$$n = \frac{68,73}{14 + 4 + 35,5} = 1,285 \text{ mol}, \quad Q = n\Delta H_r^\circ = +227 \text{ kJ}.$$

El signo positivo indica que se absorbe calor.

$$\Delta H_r^\circ = +176,8 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q \approx +227 \text{ kJ (se absorbe)}$$

Estos valores se deducen de las entalpías de formación indicadas; el resultado impreso para ΔH_r° no concuerda con ellas.

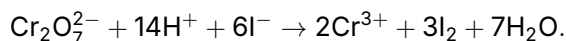
Cada mol de NH_4Cl forma dos moles de gas. Al final hay $n_g = 2(1,285) = 2,569 \text{ mol}$. Suponiendo comportamiento ideal,

$$P = \frac{n_g RT}{V} = \frac{(2,569)(0,082)(1000)}{25} = 8,43 \text{ atm}.$$

$$P \approx 8,43 \text{ atm}$$

Problema 3 · Valoración redox del dicromato con yoduro

El Cr pasa de +6 en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a +3, por lo que se reduce; el yodo pasa de -1 a 0 en I_2 , por lo que el yoduro se oxida. En medio ácido, al igualar electrones, oxígeno e hidrógeno, resulta



Los moles de dicromato utilizados son

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = (0,025)(0,145) = 3,625 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

La proporción es 1 : 3 para dicromato:yodo, por lo que $n(\text{I}_2) = 0,010875 \text{ mol}$. Con $M(\text{I}_2) = 254 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{I}_2) = (0,010875)(254) = 2,76 \text{ g}.$$

La masa indicada en la hoja de resultados no concuerda con los moles de dicromato que da el enunciado.

$m(\text{I}_2) \approx 2,76 \text{ g}$

Problema 4 · Fórmula de un hidrocarburo

En 100 g del compuesto hay $81,82/12 = 6,818$ moles de C y $18,18/1 = 18,18$ moles de H. Dividiendo por 6,818, la relación más sencilla es C : H = 1 : 2,667 = 3 : 8; la fórmula empírica es C_3H_8 .

A 0°C y 1 atm, un mol de gas ocupa RT/P litros. Como un litro pesa 1,966 g,

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(1,966)(0,082)(273)}{1} = 44,0 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa de C_3H_8 es $3(12) + 8 = 44 \text{ g mol}^{-1}$, de modo que la fórmula molecular coincide con la empírica.

Fórmula empírica y molecular: C_3H_8 ; $M \approx 44 \text{ g mol}^{-1}$

Bloque B · Termoquímica, estructura y enlace

Cuestión 1A · Formación de ozono en la estratosfera

La variación de entalpía se obtiene restando la suma de las entalpías de formación de los reactivos a la de los productos. El oxígeno molecular es un elemento en su estado estándar, así que $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{O}_3) - [\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{O})] = 142,3 - (0 + 247,3) = -105,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La formación de ozono en la reacción indicada es exotérmica y desprende calor, por lo que contribuye al aumento de la temperatura estratosférica.

$$\Delta H_r^\circ = -105,0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{proceso exotérmico})$$

Cuestión 1B · Cinética química

- a) El orden global de una reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones en su ley de velocidad experimental. No tiene por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción global.
- b) Al aumentar la temperatura, aumenta la constante de velocidad. Según la distribución de energías moleculares, crece la fracción de partículas que supera la energía de activación, y por ello suelen aumentar la frecuencia de choques eficaces y la velocidad de reacción.

Cuestión 2 · Tendencias periódicas del yodo

La configuración dada termina en $5p^5$, así que el elemento A es el yodo, I ($Z = 53$). Evaluamos cada afirmación con las tendencias periódicas:

- a) Verdadera. El Sb está a la izquierda del I en el mismo período y presenta menor energía de ionización.
- b) Verdadera. El Sn también está a la izquierda del I en el período 5, por lo que su radio atómico es mayor.
- c) Verdadera. Entre Mg, Si, Cl e I, el Cl tiene la afinidad electrónica más elevada: al ganar un electrón completa su subnivel $3p$, y la afinidad electrónica disminuye al bajar del Cl al I en el grupo de los halógenos.
- d) Falsa. El yodo y el bromo son no metales; forman compuestos interhalógenos covalentes, no principalmente iónicos.
- e) Falsa. El cloro es más electronegativo que el yodo porque está más arriba en el mismo grupo.

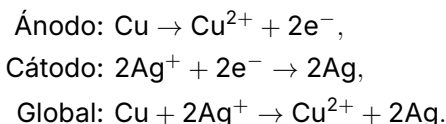
a) V; b) V; c) V; d) F; e) F

Cuestión 3 · Estructura de Lewis y polaridad

- OCl_2 : Cl – O – Cl, con dos pares libres en O y tres en cada Cl. La geometría es angular y la molécula es polar.
- BeH_2 : H – Be – H, con dos regiones de enlace; es lineal y apolar porque sus dipolos se cancelan.
- BF_4^- : el B forma cuatro enlaces sencillos B–F y lleva carga total -1 ; cada F tiene tres pares libres. Es tetraédrica y simétrica, de modo que el momento dipolar neto es cero.
- PCl_3 : el P forma tres enlaces P–Cl y conserva un par libre; es piramidal trigonal y polar.

Cuestión 4 · Pila de cobre y plata

La plata tiene el mayor potencial estándar de reducción, de modo que Ag^+ se reduce en el cátodo y el Cu se oxida en el ánodo:



La diferencia de potencial estándar es el potencial del cátodo menos el del ánodo:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}.$$

$$\text{Ánodo: Cu; cátodo: Ag; } E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,46 \text{ V}$$

Cuestión 5 · Fuerzas que se vencen en cambios físicos

- **NaCl(s) al disolverse en agua:** se separan los iones de la red iónica; el agua los estabiliza mediante interacciones ion-dipolo.
- **CO₂(s) al sublimar:** se vencen las fuerzas intermoleculares de dispersión entre moléculas de CO₂; no se rompen sus enlaces covalentes C=O.
- **Hielo al fundirse:** se debilitan y reorganizan los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, sin romper los enlaces O-H.
- **Diamante al fundirse:** se rompen enlaces covalentes C-C de la red tridimensional, que se extiende por todo el sólido.

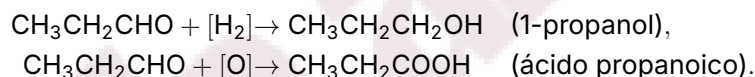
Cuestión 6 · Isomería y transformaciones de C₃H₆O

a) Cuatro estructuras compatibles con C₃H₆O son



Las dos primeras son propanal y propanona, respectivamente. Las cuatro fórmulas tienen tres carbonos, seis hidrógenos y un oxígeno.

b) Elegimos el propanal. La reducción de un aldehído produce un alcohol primario y su oxidación posterior, un ácido carboxílico:



El compuesto reaccionante es propanal.

