

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

### Bloque A · Disoluciones y oxidación-reducción

#### Problema 1 · Disolución de ácido clorhídrico

Tomamos como base 100 g de disolución. Al ser una disolución al 20% en masa, contiene 20 g de HCl y 80 g de agua. La masa molar del HCl es  $36,5 \text{ g mol}^{-1}$ ; por tanto,

$$n(\text{HCl}) = \frac{20}{36,5} = 0,5479 \text{ mol.}$$

La molaridad es el número de moles de soluto por litro de disolución. La densidad permite hallar el volumen correspondiente a los 100 g:

$$V = \frac{100 \text{ g}}{1,056 \text{ g mL}^{-1}} = 94,70 \text{ mL} = 0,09470 \text{ L}, \quad M = \frac{n}{V} = \frac{0,5479}{0,09470} = 5,79 \text{ mol L}^{-1}.$$

Para la fracción molar contamos también los moles de disolvente:

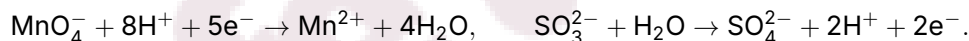
$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{80}{18} = 4,444 \text{ mol}, \quad \chi_{\text{HCl}} = \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{HCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = 0,1097.$$

$$M = 5,79 \text{ M}, \quad \chi_{\text{HCl}} \approx 0,110$$

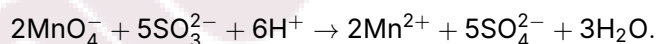
#### Problema 2 · Valoración de sulfito con permanganato

El manganeso del permanganato pasa de número de oxidación +7 a +2, así que se reduce. El azufre del sulfito pasa de +4 a +6, así que se oxida. En consecuencia, el permanganato es el oxidante y el sulfito el reductor.

En medio ácido, las semirreacciones ajustadas son



Igualemos los electrones al mínimo común múltiplo, 10, y sumamos:



Los moles de permanganato gastados son  $0,152 \cdot 0,0245 = 3,724 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . La proporción estequiométrica indica que por cada 2 moles de permanganato reaccionan 5 de sulfito:

$$n(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{5}{2}(3,724 \cdot 10^{-3}) = 9,310 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{9,310 \cdot 10^{-3}}{0,150} = 0,0621 \text{ mol L}^{-1}$$

## Bloque B · Equilibrio ácido-base y energía de enlace

### Problema 1 · Disociación del ácido yódico

La concentración inicial del ácido es

$$C_0 = \frac{3,568/176}{0,150} = 0,1352 \text{ M.}$$

Para  $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$ , el pH medido fija la concentración de equilibrio  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,05} = 0,08913 \text{ M}$ . Así,  $[\text{IO}_3^-] = x$  y  $[\text{HIO}_3] = C_0 - x$ . Aplicando la definición de la constante ácida,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{IO}_3^-]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 0,173.$$

El grado de disociación es la fracción de la concentración inicial que se ha ionizado:

$$\alpha = \frac{x}{C_0} = 0,659 \implies \alpha \approx 65,9\%.$$

Al añadir el sólido, el volumen se mantiene aproximadamente en 0,150 L. El ácido que aún no se había disociado estaba a 0,0459 M y se añaden  $1,256/(176 \cdot 0,150) = 0,0476 \text{ M}$ ; justo después de disolverse,  $[\text{HIO}_3] = 0,0935 \text{ M}$ . Los iones que ya estaban en equilibrio no desaparecen, así que inicialmente  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{IO}_3^-] = 0,08913 \text{ M}$ . Si  $x$  moles por litro adicionales se disocian,

$$K_a = \frac{(0,08913 + x)^2}{0,0935 - x} = 0,173.$$

La ecuación cuadrática tiene una raíz negativa, que no es físicamente posible, y la raíz positiva  $x \approx 0,0221 \text{ M}$ . Por tanto,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,08913 + 0,0221 = 0,1112 \text{ M}$  y

$$\text{pH} = -\log(0,1112) = 0,954.$$

$$K_a \approx 1,73 \cdot 10^{-1}, \quad \alpha \approx 65,9\%, \quad \text{pH} \approx 0,954$$

### Problema 2 · Hidrogenación del eteno

Para estimar la energía de enlace empleamos las energías promedio y la relación

$$\Delta H = \sum E(\text{enlaces rotos}) - \sum E(\text{enlaces formados}).$$

En la hidrogenación se rompen  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{H}-\text{H}$ ; se forman  $\text{C}-\text{C}$  y dos enlaces  $\text{C}-\text{H}$ :

$$-137 = E(\text{C}=\text{C}) + 391 - 346 - 2(413),$$

$$E(\text{C}=\text{C}) = 644 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La reacción es exotérmica y pasa de dos moles gaseosos a uno. Por Le Châtelier, una temperatura menor favorece el sentido exotérmico y una presión mayor favorece el lado con menos moles de gas. Ambas condiciones desplazan el equilibrio hacia el etano.

$$E(\text{C}=\text{C}) = 644 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad T \text{ baja y } P \text{ alta favorecen } \text{C}_2\text{H}_6$$

## Bloque C · Cuestiones

### Cuestión 1 · Estructuras de Lewis, geometría y polaridad

Los esquemas de Lewis muestran los enlaces y los pares no compartidos:  $\text{BF}_3$  tiene tres enlaces sencillos  $\text{B}-\text{F}$ ; cada F conserva tres pares libres y B no tiene pares libres (octeto incompleto). En  $\text{NF}_3$  hay tres enlaces sencillos  $\text{N}-\text{F}$ , un par libre en N y tres en cada F. En  $\text{F}_2\text{CO}$  el esqueleto es  $\text{F}-\text{C}(=\text{O})-\text{F}$ ; O tiene dos pares libres y cada F, tres.

En  $\text{BF}_3$ , tres regiones de enlace alrededor de B se disponen en un plano con ángulos de  $120^\circ$ , así que la geometría es trigonal plana. Los dipolos  $\text{B}-\text{F}$  se compensan por simetría y la molécula es apolar. En  $\text{NF}_3$ , cuatro regiones electrónicas (tres enlaces y un par libre) dan geometría electrónica tetraédrica; la forma molecular es piramidal trigonal y la molécula es polar. En  $\text{F}_2\text{CO}$  hay tres regiones alrededor de C, por lo que es trigonal plana. Los dipolos no se compensan y la molécula es polar.  $\text{B}-\text{F}$  es el enlace con F más polar porque presenta la mayor diferencia de electronegatividad.

### Cuestión 2 · Iones y compuestos

Las configuraciones electrónicas y los iones más habituales son

| Elemento | Configuración electrónica  | Ion habitual     |
|----------|----------------------------|------------------|
| Na       | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$      | $\text{Na}^+$    |
| P        | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | $\text{P}^{3-}$  |
| S        | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ | $\text{S}^{2-}$  |
| Mn       | $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$    | $\text{Mn}^{2+}$ |

El sodio cede un electrón; el fósforo y el azufre completan el octeto al ganar, respectivamente, tres y dos; el manganeso pierde habitualmente los dos electrones  $4s$ . Al cruzar las cargas para neutralizar cada compuesto, A-C da  $\text{Na}_2\text{S}$  y B-D da  $\text{Mn}_3\text{P}_2$ . Entre P y S se forma un compuesto covalente; usando los estados  $+3$  y  $-2$ , su fórmula es  $\text{P}_2\text{S}_3$ .

### Cuestión 3 · Variación de constantes de equilibrio

Al dividir la reacción  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  entre dos, las potencias de las concentraciones también se dividen entre dos y la nueva constante es  $K' = \sqrt{K}$ . Al invertir la reacción, la constante pasa a ser su inversa:

$$K' = \sqrt{54,27} = 7,37, \quad K'' = \frac{1}{K'} = 0,136.$$

Para decidir el sentido de evolución calculamos el cociente de reacción con las cantidades iniciales. Como hay dos moles gaseosos a cada lado, el volumen se cancela:

$$Q_c = \frac{n(\text{HI})^2}{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)} = \frac{1^2}{0,30 \cdot 0,27} = 12,35 < K_c.$$

Al ser  $Q_c < K_c$ , se forma más HI y el equilibrio evoluciona hacia la derecha.

$K' = 7,37, \quad K'' = 0,136, \quad \text{el equilibrio se desplaza hacia HI}$

### Cuestión 4 · pH y neutralización

El ácido sulfúrico es el más ácido de la lista; le sigue el ácido acético. El cloruro amónico da una disolución ácida por la hidrólisis de  $\text{NH}_4^+$ , aunque menos ácida que el ácido acético. El nitrato de sodio procede de un ácido fuerte y una base fuerte, por lo que su disolución es aproximadamente neutra. El hidróxido de potasio es una base fuerte. Por tanto, el orden creciente de pH es



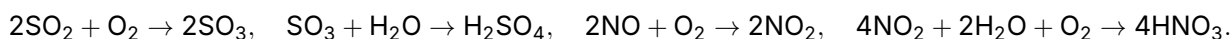
Al mezclar cantidades equimolares de ácido acético y KOH, ocurre  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Queda acetato, base conjugada de un ácido débil, que reacciona con el agua produciendo  $\text{OH}^-$ ; la disolución final es básica.

### Cuestión 5 · Isomería y grupos funcionales

Para  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , los dos isómeros usuales son el etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (alcohol), y el metoximetano,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (éter). Para  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , se consideran propanal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  (aldehído), y propanona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (cetona). Para  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  se obtienen butano,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , y 2-metilpropano,  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ ; ambos son alcanos.

### Cuestión 6 · Lluvia ácida

La lluvia ácida se produce cuando óxidos de azufre y de nitrógeno emitidos a la atmósfera se oxidan y forman ácidos que se disuelven en las gotas de agua. Algunas reacciones representativas son



Estos ácidos disminuyen el pH de la precipitación y pueden acidificar suelos y aguas.