

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

Bloque 1 · Estructura y enlace

Cuestión 1A · Propiedades periódicas y enlace iónico

Los números atómicos identifican Ca ($Z = 20$), Br ($Z = 35$) y Rb ($Z = 37$). La primera energía de ionización aumenta hacia la derecha y hacia arriba en la tabla periódica: Rb está más abajo y a la izquierda que Ca, y Br se encuentra hacia la derecha en el período 4. Por tanto,

$$E_i(\text{Rb}) < E_i(\text{Ca}) < E_i(\text{Br}).$$

Ca pierde dos electrones y forma Ca^{2+} ; Rb pierde uno y forma Rb^+ ; Br gana uno y forma Br^- . Para neutralizar la carga de Ca^{2+} hace falta un anión Br^- por cada carga positiva, luego la fórmula empírica del compuesto es CaBr_2 .

$$\text{Rb} < \text{Ca} < \text{Br} \text{ (energía de ionización creciente); } \text{Ca}^{2+}, \text{Br}^-, \text{Rb}^+; \text{CaBr}_2$$

Cuestión 1B · Lewis y geometría de NCl_3 y PCl_3

En NCl_3 , el nitrógeno forma tres enlaces sencillos N-Cl y conserva un par libre; cada Cl tiene tres pares libres. Hay cuatro regiones electrónicas en torno al N: su distribución es tetraédrica, pero al contar solo la posición de los átomos la geometría molecular es piramidal trigonal. Los enlaces N-Cl son polares y sus dipolos no se compensan en una pirámide, de modo que NCl_3 es polar. El P pertenece al mismo grupo y tiene también cinco electrones de valencia. Por analogía, en PCl_3 hay tres pares enlazantes y un par solitario, con disposición electrónica tetraédrica y geometría molecular piramidal trigonal:

- **b1)** Falsa si se cuentan todos los pares que rodean al P: son cuatro en total, tres enlazantes y uno libre.
- **b2)** Falsa: el P conserva un par de electrones solitario.
- **b3)** Verdadera: la distribución de los cuatro pares electrónicos es tetraédrica.
- **b4)** Falsa: la forma molecular es piramidal trigonal, no trigonal plana.

Bloque 2 · Reacciones redox y combustión

Problema 2A · Obtención de cloro a partir de dióxido de manganeso

En medio ácido, el Mn del MnO_2 se reduce de +4 a +2 y el Cl^- se oxida a Cl_2 . Al igualar la transferencia de electrones y ajustar H y O con H^+ y H_2O , se obtiene la ecuación molecular



Para 6,0 L de Cl_2 a 1 atm y 0 °C:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(6,0)}{(0,082)(273)} = 0,2679 \text{ mol.}$$

La ecuación indica que $\text{MnO}_2:\text{Cl}_2$ es 1:1 y $\text{HCl}:\text{Cl}_2$ es 4:1. Por ello, para el rendimiento teórico de 6,0 L:

$$m(\text{MnO}_2) = 0,2679(54,9 + 32) = 23,28 \text{ g}, \quad m(\text{HCl}) = 4(0,2679)(36,5) = 39,11 \text{ g.}$$

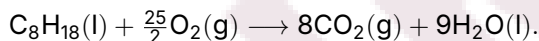
Con un rendimiento del 90%, se necesita una cantidad teórica de reactivos correspondiente a $n(\text{Cl}_2)/0,90$. El volumen de HCl 12 M requerido es

$$V = \frac{4(0,2679)/0,90}{12} = 0,0992 \text{ L} = 99,2 \text{ mL.}$$

$m(\text{MnO}_2) \approx 23,3 \text{ g}; \quad m(\text{HCl}) \approx 39,1 \text{ g}; \quad V(12 \text{ M HCl}) \approx 99,2 \text{ mL}$

Problema 2B · Combustión del octano

La combustión ajustada es



Los 60 L de octano equivalen a 60 000 mL. Con densidad $0,8 \text{ g mL}^{-1}$, su masa es 48 000 g y contiene

$$n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{48\,000}{114} = 421,05 \text{ mol.}$$

Por estequiometría se requieren $12,5(421,05) = 5263,2 \text{ mol}$ de O_2 . El aire tiene 21% de O_2 en volumen, así que se necesitan $5263,2/0,21 = 25\,062 \text{ mol}$ de aire. A 25 °C, $T = 298 \text{ K}$, y 765 mmHg son 1,0066 atm:

$$V_{\text{aire}} = \frac{nRT}{P} = \frac{(25\,062)(0,082)(298)}{765/760} = 608,4 \text{ m}^3.$$

Se forman nueve moles de agua por mol de octano:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 9(421,05)(18) = 68\,211 \text{ g} = 68,2 \text{ kg.}$$

La entalpía molar de combustión es

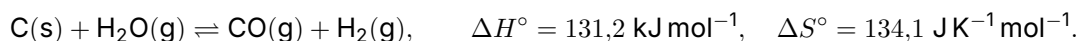
$$\Delta H_c^\circ = 8(-393,5) + 9(-285,8) - (-249,8) = -5470,4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

por lo que el calor de la combustión total es $Q = 421,05(-5470,4) = -2,303 \cdot 10^6 \text{ kJ}$.

$V_{\text{aire}} \approx 608,4 \text{ m}^3; \quad m(\text{H}_2\text{O}) \approx 68,2 \text{ kg}; \quad Q \approx -2,303 \cdot 10^6 \text{ kJ}$
--

Bloque 3 · Equilibrio químico y ácido-base

Cuestión 3A · Obtención de hidrógeno



- **a1)** Añadir C(s) no modifica la posición del equilibrio mientras siga habiendo sólido, porque su actividad es constante y no aparece en K .
- **a2)** La reacción directa es endotérmica; elevar la temperatura favorece el sentido directo y aumenta la producción de H_2 .
- **a3)** Reducir el volumen eleva la presión. Hay un mol gaseoso a la izquierda y dos a la derecha, por lo que el equilibrio se desplaza a la izquierda y disminuye el rendimiento de H_2 .

La reacción es espontánea cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. El umbral se obtiene de $\Delta G = 0$:

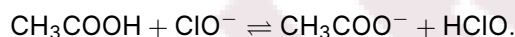
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{131,2 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,1341 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 978,4 \text{ K}.$$

Por encima de esa temperatura, $\Delta G < 0$ y la reacción directa es espontánea.

$$T > 978,4 \text{ K}$$

Cuestión 3B · Ácidos y bases conjugados

El ácido acético es más fuerte, porque su $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ supera al de HClO ($3,0 \cdot 10^{-8}$). Como la base conjugada de un ácido débil es más fuerte, ClO^- es una base más fuerte que el acetato. Al mezclar volúmenes iguales y concentraciones iguales, se produce la transferencia de protón



Su constante es $K = K_a(\text{CH}_3\text{COOH})/K_a(\text{HClO}) = 600$, así que se favorecen los productos. El carácter ácido o básico final depende de la comparación entre la acidez de HClO y la basicidad del acetato:

$$K_a(\text{HClO}) = 3,0 \cdot 10^{-8} > K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

La acidez de HClO supera a la basicidad del acetato; por tanto, la disolución final es ácida.

Ácido más fuerte: CH_3COOH ; base más fuerte: ClO^- ; mezcla ácida

Bloque 4 · Equilibrio ácido-base

Problema 4A · Ácido láctico

Del pH de la disolución 0,10 M obtenemos $x = [\text{H}^+] = 10^{-2,44} = 3,631 \cdot 10^{-3}$ M. Para $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, $[\text{A}^-] = x$ y $[\text{HA}] = 0,10 - x$, por lo que

$$K_a = \frac{x^2}{0,10 - x} = \frac{(3,631 \cdot 10^{-3})^2}{0,10 - 3,631 \cdot 10^{-3}} = 1,37 \cdot 10^{-4}.$$

La masa molar del ácido láctico, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, es 90 g/mol. En la segunda disolución:

$$C_0 = \frac{56/90}{0,250} = 2,489 \text{ M}.$$

Resolviendo $K_a = x^2/(C_0 - x)$, se obtiene $x = 1,84 \cdot 10^{-2}$ M y

$$\text{pH} = -\log(1,84 \cdot 10^{-2}) = 1,736.$$

La cantidad total de ácido es $56/90 = 0,6222$ mol. La neutralización es 1:1, $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n}{C} = \frac{0,6222}{0,115} = 5,41 \text{ L}.$$

$$K_a = 1,37 \cdot 10^{-4}; \quad \text{pH} = 1,736; \quad V(\text{NaOH}) = 5,41 \text{ L}$$

Problema 4B · Equilibrio de descomposición del fosgeno

A 500 °C, $T = 773,15$ K. Para $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{(0,413)(0,237)}{0,217} = 0,451.$$

Aquí $\Delta n_{\text{gas}} = 1$, por tanto $K_p = K_c(RT)$:

$$K_c = \frac{0,451}{(0,082)(773,15)} = 7,11 \cdot 10^{-3}.$$

En el matraz del apartado b), el cociente inicial de reacción es

$$Q_p = \frac{(0,330)(0,250)}{0,689} = 0,120 < K_p.$$

El sistema avanza a la derecha. Si el avance hace variar las presiones parciales en una cantidad x , entonces

$$p_{\text{COCl}_2} = 0,689 - x, \quad p_{\text{CO}} = 0,330 + x, \quad p_{\text{Cl}_2} = 0,250 + x.$$

Al imponer la condición de equilibrio:

$$\frac{(0,330 + x)(0,250 + x)}{0,689 - x} = 0,451,$$

la raíz válida es $x = 0,187$ atm. La otra raíz no es físicamente válida porque daría una presión negativa de fosgeno:

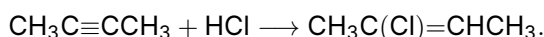
$$p_{\text{COCl}_2} = 0,502 \text{ atm}, \quad p_{\text{CO}} = 0,517 \text{ atm}, \quad p_{\text{Cl}_2} = 0,437 \text{ atm}.$$

$$K_p = 0,451; \quad K_c = 7,11 \cdot 10^{-3}; \quad (p_{\text{COCl}_2}, p_{\text{CO}}, p_{\text{Cl}_2}) \approx (0,502, 0,517, 0,437) \text{ atm}$$

Bloque 5 · Química orgánica

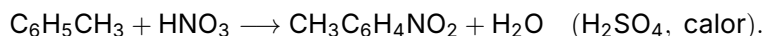
Cuestión 5A · Reacciones orgánicas

- a) La adición de HCl al but-2-ino forma un halogenoalqueno:



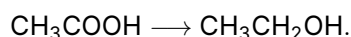
But-2-ino + cloruro de hidrógeno $\rightarrow$ 2-clorobut-2-eno (mezcla de isómeros geométricos).

- b) La nitración del tolueno sustituye un H del anillo por NO_2 ; el grupo metilo dirige a las posiciones orto y para:



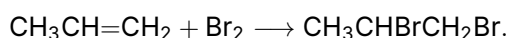
Tolueno + ácido nítrico $\rightarrow$ mezcla de o-nitrotolueno y p-nitrotolueno + agua.

- c) LiAlH_4 reduce un ácido carboxílico a alcohol primario; se muestra el cambio del grupo funcional:



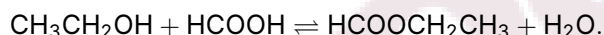
Ácido etanoico $\rightarrow$ etanol (reducción con LiAlH_4).

- d) El bromo se adiciona a ambos carbonos del doble enlace:



Propeno + bromo $\rightarrow$ 1,2-dibromopropano.

- e) La esterificación en medio ácido forma un éster y agua:



Etanol + ácido metanoico (fórmico) $\rightleftharpoons$ metanoato de etilo (formiato de etilo) + agua.

Cuestión 5B · Formulación y nomenclatura

- a) Etanoato de metilo: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.
b) Propanal: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.
c) Fenil metil éter: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ (metoxibenceno o anisol).
d) Yodato de níquel(II): $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$.
e) Perclorato de potasio: KClO_4 .
f) $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$: prop-2-enal.
g) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: trimetilamina.
h) NO_2 : dióxido de nitrógeno.
i) NaHCO_3 : hidrogenocarbonato de sodio.
j) AlPO_4 : fosfato de aluminio.