

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Enlace, termoquímica y equilibrio

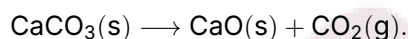
Cuestión 1 · Formación de dicloruro de oxígeno

X es oxígeno ($Z = 8$), con configuración $1s^2 2s^2 2p^4$, y Y es cloro ($Z = 17$), $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. El oxígeno suele formar dos enlaces y el cloro uno; por tanto, la fórmula más probable es OCl_2 . En su estructura de Lewis, O es el átomo central con dos enlaces O-Cl y dos pares libres; cada Cl conserva tres pares libres. Hay cuatro regiones electrónicas alrededor del O, pero la geometría molecular (posición de los núcleos) es angular. Los enlaces O-Cl son polares y, por la forma angular, sus dipolos no se cancelan: OCl_2 es polar.

OCl_2 ; geometría angular; molécula polar

Problema 1 · Calcinación de la piedra caliza

La reacción ajustada es



La entalpía de esta reacción se obtiene restando la entalpía de formación del carbonato a las de los productos:

$$\Delta H_r^\circ = (-635) + (-393,5) - (-1207) = +178,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El proceso absorbe calor. Para producir 1000 kg de CaO, con masa molar 56 g/mol, se necesitan

$$n(\text{CaO}) = \frac{1\,000\,000}{56} = 17\,857,1 \text{ mol}.$$

La proporción $\text{CaCO}_3:\text{CaO}$ es 1:1, así que el calor requerido es

$$Q = (17\,857,1)(178,5) = 3,188 \cdot 10^6 \text{ kJ}.$$

La combustión completa del butano es $\text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{13}{2}\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Su entalpía molar de combustión es

$$\Delta H_c^\circ = 4(-393,5) + 5(-285,8) - (-125,6) = -2877,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Cada mol de butano libera 2877,4 kJ; para aportar el calor anterior hacen falta $3,188 \cdot 10^6 / 2877,4 = 1107,8 \text{ mol}$. Con $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58 \text{ g/mol}$:

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 1107,8(58) = 64,3 \text{ kg}.$$

$$Q_{\text{horno}} \approx 3,188 \cdot 10^6 \text{ kJ}; \quad m(\text{C}_4\text{H}_{10}) \approx 64,3 \text{ kg}$$

Cuestión 2 · Disociación del ácido fluorhídrico

- a) Verdadera. HF es un ácido débil y solo se disocia parcialmente; HCl es fuerte y se disocia casi por completo. A igual concentración, la disolución de HF tiene menos H_3O^+ y su pH es mayor.
- b) Falsa. Añadir H^+ introduce un producto del equilibrio $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ y desplaza la reacción hacia HF; disminuye el grado de disociación.
- c) Verdadera. OH^- consume H^+ ; el equilibrio responde formando más H^+ y F^- . Aumenta la fracción disociada de HF.
- d) Falsa. F^- es la base conjugada de HF, un ácido débil; su hidrólisis forma OH^- , así que NaF da disolución básica.

Problema 2 · Disociación de SbCl_5

Sea α el grado de disociación de SbCl_5 . Si se parte de n_0 mol, en equilibrio hay $n_0(1 - \alpha)$ mol de SbCl_5 y $n_0\alpha$ mol de cada producto, con $n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha)$. A presión total de 1 atm y $\alpha = 0,298$:

$$p_{\text{SbCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P = 0,5408 \text{ atm}, \quad p_{\text{SbCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P = 0,2296 \text{ atm}.$$

Para $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$:

$$K_p = \frac{p_{\text{SbCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{SbCl}_5}} = 0,0975 \text{ atm}.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 1$, $K_p = K_c RT$. A 182°C , $T = 455 \text{ K}$:

$$K_c = \frac{0,0975}{(0,082)(455)} = 2,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Para $\alpha = 0,60$, la expresión anterior da

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P \implies P = K_p \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = 0,173 \text{ atm}.$$

$K_p = 0,0975 \text{ atm}; \quad K_c = 2,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad P_{\alpha=60\%} = 0,173 \text{ atm}$

Cuestión 3 · Ley de velocidad

La velocidad cumple $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. La ecuación estequiométrica ajustada es $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. La concentración total elevada al tercer orden tiene unidades M^3 , mientras que la velocidad tiene unidades M s^{-1} . Por tanto,

$$[k] = \frac{\text{M s}^{-1}}{\text{M}^3} = \text{M}^{-2} \text{ s}^{-1} = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Con las concentraciones iniciales dadas:

$$k = \frac{26,0 \cdot 10^{-6}}{(2,0 \cdot 10^{-3})^2(1,0 \cdot 10^{-3})} = 6,50 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Si $[\text{NO}]$ se reduce a la mitad y $[\text{O}_2]$ permanece constante, la velocidad, proporcional a $[\text{NO}]^2$, se reduce a la cuarta parte:

$$v = 6,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$[k] = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}; \quad k = 6,50 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}; \quad v = 6,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Opción B · Estructura, estequiometría y espontaneidad

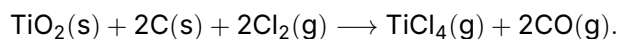
Cuestión 1 · Configuraciones electrónicas y geometría

- Be^{2+} tiene $4 - 2 = 2$ electrones: $1s^2$.
- Cl tiene 17 electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
- Cl^- tiene 18 electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$.
- C^{2-} tiene 8 electrones: $1s^2 2s^2 2p^4$.

En NCl_3 , N central forma tres enlaces y tiene un par libre; la forma es piramidal trigonal. En BeH_2 , Be forma dos enlaces y no tiene pares libres; la molécula es lineal. En NH_4^+ , N forma cuatro enlaces, no tiene pares libres y la estructura se representa entre corchetes con carga +1; la forma es tetraédrica. Los dipolos de BeH_2 se cancelan por simetría, así que es apolar; NCl_3 es polar porque la forma piramidal impide la cancelación.

Problema 1 · Obtención de tetracloruro de titanio

Para ajustar Ti y O, el oxígeno del TiO_2 se convierte en dos moléculas de CO; por ello hacen falta dos átomos de C y dos moléculas de Cl_2 :



La mena contiene $500(0,853) = 426,5$ g de TiO_2 , es decir,

$$n(\text{TiO}_2) = \frac{426,5}{47,9 + 32} = 5,338 \text{ mol.}$$

Los 426,6 g de Cl_2 corresponden a $426,6/71 = 6,008$ mol. Se necesitan dos moles de Cl_2 por mol de TiCl_4 , de modo que el cloro limita y

$$n(\text{TiCl}_4) = \frac{6,008}{2} = 3,004 \text{ mol,} \quad m = 3,004(47,9 + 4(35,5)) = 570,5 \text{ g.}$$

La reacción forma tres moles gaseosos por cada avance: un mol de TiCl_4 y dos de CO. Por tanto, $n_{\text{gas}} = 3(3,004) = 9,013$ mol. A 800°C , $T = 1073$ K y $V = 125$ L:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(9,013)(0,082)(1073)}{125} = 6,34 \text{ atm.}$$

$$m(\text{TiCl}_4) \approx 570,5 \text{ g;} \quad P \approx 6,34 \text{ atm}$$

Cuestión 2 · Espontaneidad a 25°C

La espontaneidad se determina con $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Convertimos $\Delta S = 45,8 \text{ J K}^{-1}$ a $0,0458 \text{ kJ K}^{-1}$. A 298 K:

$$\Delta G = 10,2 - (298)(0,0458) = -3,45 \text{ kJ.}$$

La reacción es espontánea a 25°C .

- a) Falsa: que $\Delta S > 0$ favorezca la reacción no basta por sí solo; también interviene ΔH y la temperatura.
- b) Falsa: $\Delta H > 0$ significa que la reacción absorbe calor.
- c) Falsa: $\Delta S > 0$ indica que aumenta el desorden de los productos respecto de los reactivos.
- d) Falsa: a 25°C , $\Delta G < 0$, así que sí es espontánea.

Opción B · Equilibrio y química orgánica

Problema 2 · Formación del ion triyoduro

La concentración analítica inicial de yoduro es

$$[I^-]_0 = \frac{(0,050)(0,025)}{0,050} = 0,0250 \text{ M.}$$

Los moles de I_2 añadidos son $0,1586 / (2(126,9)) = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, equivalentes a una concentración analítica de 0,01250 M en 50 mL. Para $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, sea x la concentración de I_3^- formada:

$$[I_2] = 0,01250 - x, \quad [I^-] = 0,0250 - x, \quad [I_3^-] = x.$$

Al sustituir en $K_c = 720$:

$$720 = \frac{x}{(0,01250 - x)(0,0250 - x)}.$$

La raíz física es $x = 0,01134 \text{ M}$; la otra no cumple que las concentraciones sean positivas. Entonces $[I_2] = 0,00116 \text{ M}$ y $[I^-] = 0,01366 \text{ M}$. Al añadir 0,0635 g de I_2 se agregan 0,00500 M al total analítico de yodo molecular. El nuevo equilibrio satisface

$$720 = \frac{x'}{(0,01750 - x')(0,0250 - x')},$$

que da $x' = 0,01531 \text{ M}$. Por tanto, la concentración de I_2 libre es $0,01750 - 0,01531 = 0,00219 \text{ M}$.

$[I^-] = 0,01366, \quad [I_2] = 0,00116, \quad [I_3^-] = 0,01134 \text{ M}; \quad [I_2]_{\text{nuevo}} = 0,00219 \text{ M}$

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

- a) Adición de cloro al doble enlace: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$. But-2-eno + cloro $\rightarrow$ 2,3-diclorobutano.
- b) Combustión completa del but-2-eno: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. But-2-eno + oxígeno $\rightarrow$ dióxido de carbono + agua.
- c) Deshidratación del etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Etanol $\rightarrow$ eteno + agua.
- d) Nitración del benceno: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Benceno + ácido nítrico $\rightarrow$ nitrobenceno + agua.