

Resolución de las pruebas general y específica, con todas sus opciones.

Prueba general · Opción A

Cuestión 1 · Formación de cloruro de magnesio

Para $Z = 12$, el magnesio tiene configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; está en el grupo 2 y período 3. Para $Z = 17$, el cloro tiene $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; está en el grupo 17 y período 3. El Mg cede sus dos electrones de valencia y dos átomos de Cl aceptan uno cada uno, formando $MgCl_2$. El enlace es iónico; como propiedades características, el sólido tiene elevado punto de fusión y conduce la corriente al fundirse o al disolverse en agua.

$MgCl_2$: enlace iónico; alto punto de fusión y conducción en fundido o disolución.

Cuestión 2 · Acidez y basicidad conjugada

Ordenamos los ácidos por K_a creciente, pues cuanto mayor es K_a , más se ioniza:

$$K_a(\text{úrico}) < K_a(\text{butanoico}) < K_a(\text{benzoico}) < K_a(\text{láctico}).$$

La base conjugada más débil corresponde al ácido más fuerte, el láctico; la base conjugada más fuerte corresponde al ácido más débil, el úrico. El ácido butanoico es $CH_3CH_2CH_2COOH$.

Acidez creciente: úrico < butanoico < benzoico < láctico.

Cuestión 3 · Pilas galvánicas

En una pila, la oxidación ocurre en el ánodo y la reducción en el cátodo. El cátodo es el polo positivo y el ánodo el negativo. En la pila Daniell, el zinc se oxida en el ánodo y los iones cobre(II) se reducen en el cátodo. Así, a) falsa; b) verdadera; c) falsa; d) verdadera.

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

Problema 1 · Combustión del metano

Para $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$:

$$\Delta H_c^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}).$$

Con $\Delta H_c^\circ = -890,0 \text{ kJ/mol}$:

$$-890,0 = [-393,5 + 2(-285,8)] - \Delta H_f^\circ(CH_4),$$

por lo que $\Delta H_f^\circ(CH_4) = -75,1 \text{ kJ/mol}$. Un kilogramo de metano contiene $1000/16 = 62,5 \text{ mol}$ y libera $62,5(890) = 55\,625 \text{ kJ}$. Se forma un mol de CO_2 por mol de metano, así que

$$V(CO_2) = nRT/P = (62,5)(0,082)(298) = 1525 \text{ L}.$$

$$\Delta H_f^\circ(CH_4) = -75,1 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q = -55\,625 \text{ kJ}; \quad V(CO_2) \approx 1,53 \cdot 10^3 \text{ L}.$$

Problema 2 · Equilibrio de disociación del N_2O_4

La densidad relaciona masa y volumen: $V = m/\rho = (5 \cdot 92)/2,3 = 200 \text{ L}$. Sea x el avance en $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. La presión final fija el número total de moles:

$$n_{tot} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(200)}{(0,082)(325)} = 7,50 \text{ mol}.$$

Como inicialmente hay 5 mol y cada avance aumenta el total en 1 mol, $x = 2,50 \text{ mol}$. En equilibrio quedan 2,50 mol de N_2O_4 y hay 5,00 mol de NO_2 . Las presiones parciales son $1/3$ y $2/3 \text{ atm}$, por lo que

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(2/3)^2}{1/3} = 1,33 \text{ atm}.$$

Concentraciones $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,0125 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2] = 0,0250 \text{ M}$ dan $K_c = 0,0500 \text{ M}$. La relación $K_p = K_c RT$ da el mismo resultado. La clave impresa proporciona constantes que no concuerdan con las concentraciones y presiones de estos datos.

$$V = 200 \text{ L}; \quad n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,50 \text{ mol}; \quad n(\text{NO}_2) = 5,00 \text{ mol}; \quad K_c = 0,0500; \quad K_p = 1,33 \text{ atm}.$$

Prueba general · Opción B

Cuestión 1 · Espontaneidad y barrera de activación

En el diagrama, los productos $B + C$ quedan por debajo de A, por lo que $\Delta H = -45 \text{ kJ/mol}$. Con $\Delta S = +60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,060 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$:

$$\Delta G_{298} = -45 - (298)(0,060) = -62,9 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

La reacción directa es espontánea a 25 °C. Al subir la temperatura, la velocidad de ambos sentidos aumenta; el sentido con mayor energía de activación relativa recibe el mayor incremento. Como los productos están a menor entalpía, la barrera de la reacción inversa es mayor, por lo que la velocidad de la reacción inversa aumenta más.

$$\Delta G_{298} = -62,9 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \text{espontánea a 25 °C; la inversa aumenta más su velocidad al calentar.}$$

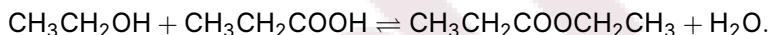
Cuestión 2 · Equilibrio de formación de ozono

En $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$, la reacción directa es endotérmica ($\Delta H = +284 \text{ kJ}$). Al aumentar la presión se favorece el lado con menos moles gaseosos, O_3 ; al bajar la temperatura se favorece el sentido inverso y disminuye la cantidad de ozono. Un catalizador solo acelera la llegada al equilibrio, sin desplazarlo. Añadir ozono desplaza la composición hacia O_2 , pero no cambia K_p , que depende de la temperatura.

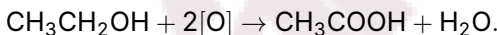
$$\text{Presión alta: más } \text{O}_3; \quad T \text{ menor: menos } \text{O}_3; \quad \text{catalizador: sin desplazamiento; } K_p \text{ no cambia.}$$

Cuestión 3 · Reacciones del etanol

- Deshidratación: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ calor}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; se forman eteno y agua.
- Sustitución con HCl: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; se forman cloroetano y agua.
- Esterificación: se forman propanoato de etilo y agua.



- Oxidación fuerte: el etanol se oxida a ácido etanoico y agua:



$$\text{Eteno; cloroetano; propanoato de etilo; ácido etanoico.}$$

Problema 1 · Electrólisis de cloruro de calcio fundido

En el cátodo se reduce calcio y en el ánodo se oxida cloruro:



Durante 8 h pasan $Q = It = 12(8 \cdot 3600) = 345\,600 \text{ C}$. Por la ley de Faraday, $n(\text{e}^-) = Q/F = 3,582 \text{ mol}$ y $n(\text{Cl}_2) = 1,791 \text{ mol}$. A 0 °C y 1 atm:

$$V = \frac{nRT}{P} = (1,791)(0,082)(273) = 40,1 \text{ L}.$$

Para formar 20 g de Ca, $n = 20/40 = 0,500 \text{ mol}$, por lo que hacen falta 1,00 mol de electrones. El tiempo es $t = Q/I = F/I = 8040 \text{ s} = 2,23 \text{ h}$.

$$V(\text{Cl}_2) = 40,1 \text{ L}; \quad t(20 \text{ g Ca}) = 2,23 \text{ h}.$$

Problema 2 · Disolución de ácido benzoico

La masa molar del ácido benzoico es 122 g/mol; disolver 0,61 g en 0,500 L da $C_0 = 0,0100 \text{ M}$. Del pH, $x = [\text{H}^+] = 10^{-3,1} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Así, $\alpha = x/C_0 = 0,0794 = 7,94\%$. La constante de acidez es

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = 6,84 \cdot 10^{-5}, \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1,46 \cdot 10^{-10}.$$

En 50 mL hay $0,0100(0,050) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido; la neutralización requiere igual cantidad de NaOH. A 0,1 M, $V = 5,00 \text{ mL}$.

$$\alpha = 7,94\%; \quad K_a = 6,84 \cdot 10^{-5}; \quad K_b = 1,46 \cdot 10^{-10}; \quad V_{\text{NaOH}} = 5,00 \text{ mL}.$$

Prueba específica · Opción A

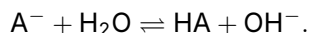
Cuestión 1 · Orden de reacción

La unidad de la velocidad es M s^{-1} . Como $[k] = \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1} = \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, la ley debe ser de segundo orden total: $v = k[A]^2$ si solo interviene A. La constante disminuye al bajar la temperatura, según Arrhenius. El orden se determina experimentalmente y no tiene por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de una reacción global. Para orden 1, $[k] = \text{s}^{-1}$.

$$n = 2; \quad T \text{ menor implica } k \text{ menor}; \quad [k]_{n=1} = \text{s}^{-1}.$$

Cuestión 2 · Disociación y pH

- a) Verdadera. En equivalencia, el anión A^- se hidroliza y la disolución resulta básica:



- b) Falsa. Si $[H^+]$ se duplica, el pH baja $\log 2 = 0,301$, no se reduce a la mitad.
- c) Falsa. $K_b = K_w/K_a = 10^{-9}$, menor que $K_a = 10^{-5}$.
- d) Falsa. Al diluir un ácido débil, aumenta su grado de disociación.

$$\text{a) V; b) F; c) F; d) F.}$$

Cuestión 3 · Pares redox

Los oxidantes son las formas oxidadas (Cl_2 , I_2 , Fe^{3+}) y los reductores son sus formas reducidas (Cl^- , I^- , Fe^{2+}). El cloro oxida al yoduro: $E^\circ = 1,36 - 0,53 = 0,83 \text{ V}$, luego $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ es espontánea. El yodo no oxida al hierro(II), pues $E^\circ = 0,53 - 0,77 = -0,24 \text{ V}$. La reacción espontánea es la primera.

$$\text{b) Espontánea, } E^\circ = 0,83 \text{ V; c) no espontánea.}$$

Problema 1A · Combustión de gasolina y gasóleo

Las ecuaciones ajustadas son $\text{C}_9\text{H}_{20} + 14\text{O}_2 \rightarrow 9\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_{14}\text{H}_{30} + \frac{43}{2}\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$. En 10 L hay 7180 g de gasolina ($7180/128 = 56,09 \text{ mol}$) y 7630 g de gasóleo ($7630/198 = 38,54 \text{ mol}$). Multiplicando los moles por el calor molar de combustión:

$$Q_{\text{gas}} = (56,09)(-6160) = -3,455 \cdot 10^5 \text{ kJ}, \quad Q_{\text{gasóleo}} = (38,54)(-7940) = -3,060 \cdot 10^5 \text{ kJ}.$$

Cada mol de gasolina produce 9 mol de CO_2 y cada mol de gasóleo 14 mol:

$$m_{\text{CO}_2, \text{gas}} = 56,09(9)(44) = 22,22 \text{ kg}, \quad m_{\text{CO}_2, \text{gasóleo}} = 38,54(14)(44) = 23,74 \text{ kg}.$$

$$Q_{\text{gasolina}} \approx -345\,500 \text{ kJ}; \quad Q_{\text{gasóleo}} \approx -306\,000 \text{ kJ}; \quad m_{\text{CO}_2} = 22,22 \text{ y } 23,74 \text{ kg}.$$

Problema 2A · Esterificación en equilibrio

La reacción es $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Se producen 176 g de éster, es decir, 2 mol; el avance es $x = 2$. Inicialmente hay $150/60 = 2,5 \text{ mol}$ de ácido; en equilibrio quedan 0,5 mol de ácido, 2 mol de éster y 2 mol de agua. Si se añaden n_0 moles de etanol, en equilibrio quedan $n_0 - 2$.

$$K_c = 5 = \frac{(2)(2)}{(0,5)(n_0 - 2)} \implies n_0 = 3,6 \text{ mol}.$$

La masa de alcohol es $3,6(46) = 165,6 \text{ g}$. El total en equilibrio es 6,1 mol, por lo que $x_i = n_i/6,1$:

$$x_{\text{ácido}} = 0,082, \quad x_{\text{etanol}} = 0,262, \quad x_{\text{éster}} = x_{\text{agua}} = 0,328.$$

$$m(\text{etanol}) = 165,6 \text{ g}; \quad x = (0,082, 0,262, 0,328, 0,328).$$

Prueba específica · Opción B

Cuestión 1 · Geometría molecular

En H_2CO el carbono central forma tres regiones de enlace: geometría trigonal plana. El enlace $\text{C}=\text{O}$ es polar y los dipolos no se anulan, así que el metanal es polar. En Br_2O , el oxígeno central tiene dos enlaces y dos pares libres; la molécula es angular y polar. Ninguna contiene H unido a N, O o F, por lo que no forma puentes de hidrógeno intermoleculares.

H_2CO : trigonal plana y polar; Br_2O : angular y polar.

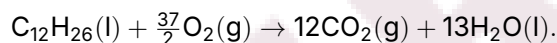
Cuestión 2 · Dimerización del dióxido de nitrógeno

La reacción es $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. Al elevar la temperatura la mezcla se vuelve rojiza, aumenta NO_2 y se desplaza a la izquierda; por tanto, la dimerización es exotérmica. Al aumentar la presión se favorece el lado con menos moles, N_2O_4 , y disminuye el color rojizo. Un catalizador no cambia la composición de equilibrio ni el color una vez alcanzado.

La dimerización es exotérmica; presión alta favorece N_2O_4 ; el catalizador no desplaza el equilibrio.

Cuestión 3 · Formulación de un alcano

La cadena principal tiene ocho carbonos y los sustituyentes indicados aportan cuatro: la fórmula molecular es $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$. Una fórmula semidesarrollada es $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$. Su formación estándar puede escribirse $12\text{C}(\text{s, grafito}) + 13\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{26}(\text{l})$. La combustión ajustada es



Un isómero de cadena es el dodecano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$; isómero propuesto: dodecano.

Problema 1B · Neutralización de KOH

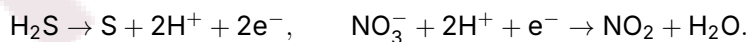
La concentración inicial se obtiene de $n = m/M = 1,68/56 = 0,0300$ mol en 0,100 L: $[\text{OH}^-] = 0,300$ M. Así, $\text{pOH} = -\log(0,300) = 0,523$ y $\text{pH} = 13,477$. En 50 mL hay 0,0150 mol de OH^- . Neutralizarlos con HCl 0,6 M requiere $V = 0,0150/0,6 = 0,0250$ L; en equivalencia el pH es 7.

Al diluir esos 50 mL hasta 300 mL, $[\text{OH}^-] = 0,0150/0,300 = 0,0500$ M y $\text{pH} = 14 - 1,301 = 12,699$.

$\text{pH}_{\text{inicial}} = 13,477$; $V_{\text{HCl}} = 25,0$ mL; $\text{pH}_{\text{eq}} = 7$; $\text{pH}_{\text{diluida}} = 12,699$.

Problema 2B · Oxidación del sulfuro de hidrógeno

El azufre pasa de -2 en H_2S a 0 ; el nitrógeno pasa de $+5$ en nitrato a $+4$ en NO_2 . Semirreacciones:



La reacción iónica es $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{S} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; H_2S es reductor y HNO_3 oxidante. En 24 cm^3 de ácido comercial hay $24(1,39)(0,65) = 21,684$ g de HNO_3 , es decir, 0,344 mol. Por la relación 2:1, se forman 0,172 mol de S: $m = 5,51$ g. También se forman 0,344 mol de NO_2 ; a 25 °C y 700/760 atm:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,344)(0,082)(298)}{700/760} = 9,13 \text{ L}.$$

$m(\text{S}) = 5,51$ g; $V(\text{NO}_2) = 9,13$ L.