

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Polimerización del eteno

La reacción es $n \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n(\text{s})$. Al ser el polímero un sólido puro, su actividad se toma igual a 1; la presión del monómero sí aparece en la constante:

$$K_p = \frac{1}{(p_{\text{C}_2\text{H}_4})^n}.$$

La unión de muchas moléculas de eteno sin desprender moléculas pequeñas es una polimerización por adición. Como la reacción es exotérmica, subir la temperatura favorece la reacción inversa y reduce el rendimiento de polietileno. Aumentar la presión favorece el lado con menos moles gaseosos, es decir, el polímero sólido, y desplaza el equilibrio hacia el producto.

$$K_p = (p_{\text{C}_2\text{H}_4})^{-n}; \quad \text{polimerización por adición; } T \uparrow \Rightarrow \text{menos polímero; } P \uparrow \Rightarrow \text{más polímero.}$$

Cuestión 2 · Polaridad y enlace de hidrógeno

H_2 es apolar por tener dos átomos iguales. CH_4 también es apolar: sus cuatro enlaces C-H se disponen simétricamente y sus dipolos se cancelan. H_2O , HF y NH_3 son polares por su geometría y distribución de enlaces.

La diferencia de electronegatividad H-F es la mayor, así que HF presenta el enlace con mayor contribución iónica; H-H, con diferencia nula, es el más covalente. El enlace de hidrógeno aparece cuando H está unido a F, O o N; pueden formarlo H_2O , HF y NH_3 .

Apolares: H_2 , CH_4 ; mayor carácter iónico: H-F; mayor covalente: H-H; puentes de H: H_2O , HF, NH_3 .

Cuestión 3 · Cinética de una reacción endotérmica

La ley $v = k[A]^2$ indica que la velocidad depende de la concentración de A y es de segundo orden respecto de A; no permite concluir que A se consuma más deprisa que B. En la ecuación ajustada $A + B \rightarrow C + D$, ambos reactivos se consumen en proporción 1:1, así que a) es falsa.

b) Si el aumento de presión se consigue comprimiendo la mezcla a temperatura constante, aumenta $[A]$ y también v ; verdadera bajo esa perturbación.

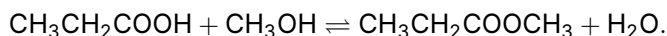
c) A medida que A se consume, $[A]$ baja y $v = k[A]^2$ disminuye; falsa.

d) Que la reacción sea endotérmica describe el calor de reacción, no el efecto sobre la energía de activación. En general, aumentar la temperatura aumenta k y la velocidad; falsa.

a) Falsa; b) Verdadera si se comprime la mezcla; c) Falsa; d) Falsa.

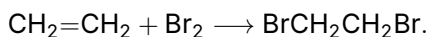
Cuestión 4 · Transformaciones orgánicas

1) Esterificación:



Ácido propanoico y metanol forman propanoato de metilo y agua.

2) Adición:



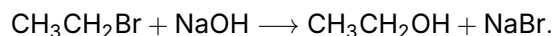
Eteno y bromo forman 1,2-dibromoetano.

3) Eliminación por deshidratación:



Etanol forma eteno y agua en presencia de ácido y calor.

4) Sustitución nucleófila (NaOH acuoso):

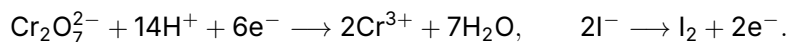


Bromoetano da etanol.

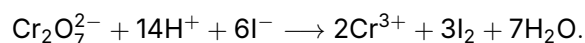
Productos: propanoato de metilo, 1,2-dibromoetano, eteno y etanol.

Cuestión 5 · Ajuste redox en medio ácido

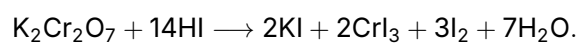
Los números de oxidación son: K +1, Cr +6 en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O -2, H +1, I -1 en HI y KI, Cr +3 en CrI_3 e I 0 en I_2 .
El cromo se reduce y el yoduro se oxida:



Multiplicamos la oxidación por 3 y sumamos las semirreacciones. La ecuación iónica es



Al añadir los iones espectadores K^+ e I^- para escribir la ecuación molecular:



Se transfieren 6 electrones por mol de dicromato y la ecuación global queda ajustada como arriba.

Opción A

Problema 1 · Descomposición del clorato de potasio

Escribimos la reacción por mol de clorato:



Las variaciones estándar se obtienen restando los valores de los reactivos a los de los productos:

$$\Delta H^\circ = (-435,9) - (-391,2) = -44,7 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 82,7 + \frac{3}{2}(205) - 143 = 247,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

A 298 K,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -44,7 - 298(0,2472) = -118,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La masa molar de KClO_3 es 122,5 g/mol; 36,8 g son 0,3004 mol. Se forma 1,5 mol de oxígeno por mol de sal, luego $n(\text{O}_2) = 0,4506$ mol. A 25 °C y 1 atm:

$$V = \frac{nRT}{P} = (0,4506)(0,082)(298) = 11,0 \text{ L}.$$

$$\Delta H^\circ = -44,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\circ = 247,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \quad \Delta G^\circ = -118,4 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad V = 11,0 \text{ L}.$$

Problema 2 · Reequilibrio al añadir dióxido de nitrógeno

Con las concentraciones del primer equilibrio,

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{(4)(1,2)}{(0,2)(0,6)} = 40.$$

Al añadir 0,4 mol a 1 L, justo después de la adición $[\text{NO}_2] = 0,6 \text{ M}$ y las demás concentraciones siguen siendo 0,6, 4 y 1,2 M. El cociente $Q_c = 13,33 < K_c$, por lo que el sistema avanza a la derecha. Si reaccionan x mol/L:

$$[\text{NO}_2] = 0,6 - x, \quad [\text{SO}_2] = 0,6 - x, \quad [\text{NO}] = 4 + x, \quad [\text{SO}_3] = 1,2 + x.$$

Sustituimos en K_c :

$$40 = \frac{(4+x)(1,2+x)}{(0,6-x)^2}.$$

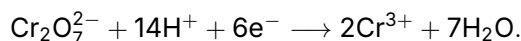
La raíz física es $x \approx 0,214 \text{ M}$; la otra excede las cantidades iniciales de reactivo y se descarta.

$$[\text{NO}_2] = [\text{SO}_2] \approx 0,386 \text{ M}; \quad [\text{NO}] = 4,214 \text{ M}; \quad [\text{SO}_3] = 1,414 \text{ M}.$$

Opción B

Problema 1 · Reducción del dicromato

En medio ácido, un mol de dicromato acepta seis moles de electrones:



La carga que atraviesa el circuito es $Q = It = (2,2)(15 \cdot 60) = 1980 \text{ C}$. En moles de electrones,

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{1980}{96500} = 0,02052 \text{ mol} = 0,02052 F.$$

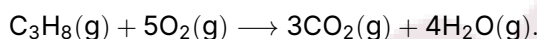
Por estequiometría, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,02052/6 = 0,003420 \text{ mol}$. En 0,020 L:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 = \frac{0,003420}{0,020} = 0,171 \text{ M}.$$

$$6 \text{ mol } \text{e}^- \text{ por mol de dicromato; } Q/F = 0,0205 F; \quad [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 = 0,171 \text{ M}.$$

Problema 2 · Combustión de propano con aire

La reacción ajustada es



Para 0,1 mol de propano se necesitan 0,5 mol de oxígeno. Como el aire contiene 20% de O_2 y 80% de N_2 , entran 2,0 mol de nitrógeno, que no reacciona. Antes de la combustión hay 2,6 mol totales; por tanto,

$$\chi_{\text{N}_2,1} = \frac{2}{2,6} = 0,769, \quad P_1 = \frac{(2,6)(0,082)(298)}{10} = 6,35 \text{ atm}.$$

Después reaccionan el propano y todo el oxígeno, y se forman 0,3 mol de CO_2 y 0,4 mol de vapor de agua. Junto con los 2,0 mol de nitrógeno quedan 2,7 mol:

$$\chi_{\text{N}_2,2} = \frac{2}{2,7} = 0,741, \quad P_2 = \frac{(2,7)(0,082)(773)}{10} = 17,1 \text{ atm}.$$

$$\chi_{\text{N}_2,1} = 0,769; \quad \chi_{\text{N}_2,2} = 0,741; \quad P_1 = 6,35 \text{ atm}; \quad P_2 = 17,1 \text{ atm}.$$