

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Estructura molecular y polaridad

Las estructuras de Lewis muestran los pares enlazantes y libres; estos últimos determinan la geometría junto con los enlaces:

Molécula	Pares libres en átomo central	Geometría	Polaridad
PH ₃	1	piramidal trigonal	polar débil
H ₂ S	2	angular	polar
CH ₃ OH	C : 0; O : 2	tetraédrica en C; angular en O	polar
BeI ₂	0	lineal	apolar

En PH₃, P forma tres enlaces P–H y conserva un par libre; en H₂S, S forma dos enlaces y tiene dos pares libres. El carbono del metanol enlaza a cuatro átomos, mientras que su oxígeno tiene dos enlaces y dos pares libres. El Be de BeI₂ forma dos enlaces y no conserva pares libres. Las formas angular y piramidal no cancelan los momentos dipolares. En cambio, los dos enlaces Be–I, iguales y opuestos, se anulan en la molécula lineal. Solo el metanol forma puentes de hidrógeno entre sus propias moléculas porque contiene un enlace O–H; P–H y S–H no satisfacen el criterio de enlace con N, O o F.

PH₃ : piramidal, polar; H₂S : angular, polar;
CH₃OH : tetraédrica en C, angular en O, polar y con puentes H;
BeI₂ : lineal, apolar.

Cuestión 2 · pH de ácidos y sales

A igual concentración, el ácido fuerte HNO₃ se ioniza prácticamente por completo y produce más H₃O⁺ que HF, que es débil. KCl procede de una base fuerte y un ácido fuerte, por lo que su disolución es neutra. Así, de menor a mayor pH:



Las sales contienen bases conjugadas de ácidos débiles. Para ellas, $K_b = K_w/K_a$. Por tanto:

$$K_b(\text{ClO}_2^-) = 10^{-12}, \quad K_b(\text{HCOO}^-) = 10^{-10}, \quad K_b(\text{IO}_4^-) = 10^{-6}.$$

Cuanto mayor es K_b , más se hidroliza el anión y más básico es el medio. El orden creciente de pH es NaClO₂ < HCOONa < NaIO₄.



Cuestión 3 · Termodinámica y equilibrio

En $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ se generan tres moles gaseosos a partir de líquido, así que $\Delta S > 0$. Por la relación $K_p = K_c(RT)^{\Delta n_g}$, con $\Delta n_g = 3 - 0 = 3$, resulta $K_p/K_c = (RT)^3$, no RT . A temperatura fija, las constantes de equilibrio no dependen de las presiones iniciales; duplicar $p(\text{H}_2)$ desplaza la composición, pero no cambia K_p . Finalmente, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es positiva a 25 °C porque el proceso no es espontáneo. Como $\Delta S > 0$, esto exige $\Delta H > T\Delta S > 0$: la reacción es endotérmica a esa temperatura.

a) Verdadera; b) Falsa, $K_p/K_c = (RT)^3$; c) Falsa; d) Verdadera.

Cuestión 4 · Cinética química

La ley de velocidad usa los órdenes indicados, no se deduce de los coeficientes de la ecuación global:

$$v = k[X]^2[Y], \quad n_{\text{total}} = 2 + 1 = 3.$$

Por la estequiometría $2X + Y \rightarrow X_2Y$, $v = -\frac{1}{2}d[X]/dt = d[X_2Y]/dt$; por ello X desaparece al doble de la velocidad de formación de X₂Y. La velocidad tiene unidades mol L⁻¹s⁻¹, de modo que

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

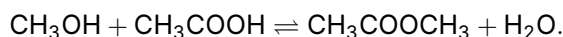
La constante depende principalmente de la temperatura (y puede cambiar con un catalizador); no depende de las concentraciones de los reactivos.

$$n_{\text{total}} = 3; \quad v = k[X]^2[Y]; \quad -d[X]/dt = 2 d[X_2Y]/dt; \quad [k] = \text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

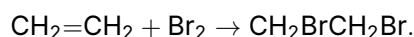
Cuestión 5 · Reacciones orgánicas

Las afirmaciones se comprueban escribiendo una reacción representativa:

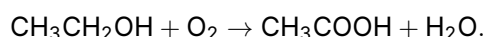
- **Verdadera.** Alcohol y ácido carboxílico reaccionan por esterificación:



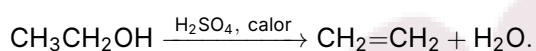
- **Verdadera.** El doble enlace del eteno permite reacciones de adición, por ejemplo:



- **Falsa.** Los alcoholes se oxidan para dar aldehídos, cetonas o ácidos; la reducción no produce ácidos. La oxidación global del etanol puede representarse como:



- **Verdadera.** La deshidratación intramolecular del etanol produce eteno y agua:



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

Opción A

Problema 1 · Disociación de un ácido monoprotónico

El pH determina $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 3,981 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. El grado de disociación es $\alpha = x/C_0 = 0,02$, por lo que

$$C_0 = \frac{x}{\alpha} = 1,9905 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

En el equilibrio, $[\text{A}^-] = x$ y $[\text{HA}] = C_0 - x = 1,9507 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Usando la expresión de la constante de acidez:

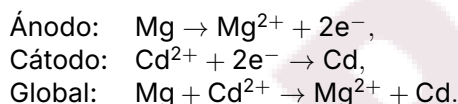
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 8,12 \cdot 10^{-6}.$$

Para neutralizar 50 mL se necesita un mol de KOH por mol de HA. La cantidad inicial de ácido es $C_0V = 9,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; como $M(\text{KOH}) = 56,1 \text{ g mol}^{-1}$, la masa necesaria es 0,0558 g.

$C_0 = 0,0199 \text{ M}; \quad [\text{HA}]_{eq} = 0,0195 \text{ M}; \quad [\text{A}^-]_{eq} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad K_a = 8,12 \cdot 10^{-6}; \quad m(\text{KOH}) = 0,0558 \text{ g}.$
--

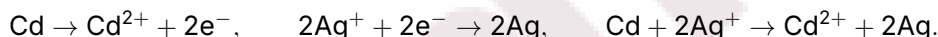
Problema 2 · Pilas galvánicas

En una pila galvánica, el electrodo con potencial estándar de reducción más alto se reduce en el cátodo; el otro se oxida en el ánodo. Con Mg y Cd:



El potencial es $E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = (-0,40) - (-2,37) = 1,97 \text{ V}$.

Al sustituir Mg por Ag, el potencial de reducción de Ag es mayor, así que Ag es el cátodo y Cd pasa a ser el ánodo:



Entonces $E_{\text{pila}}^\circ = 0,80 - (-0,40) = 1,20 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Mg}/\text{Cd}) = 1,97 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Cd}/\text{Ag}) = 1,20 \text{ V}.$

Opción B

Problema 1 · Equilibrio de formación de amoníaco

El número de moles de NH_3 pasa de 3,2 a 1,8: disminuye 1,4 mol, lo que equivale a un avance inverso de 0,7 mol respecto a $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Por la estequiometría, se forman 2,1 mol de H_2 y 0,7 mol de N_2 :

$$n_{eq}(\text{H}_2) = 4,1, \quad n_{eq}(\text{N}_2) = 1,7, \quad n_{eq}(\text{NH}_3) = 1,8.$$

En 25 L, las concentraciones son $[\text{H}_2] = 0,164 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 0,068 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 0,072 \text{ M}$. Para la reacción escrita como formación,

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 17,3 \text{ M}^{-2}.$$

Aquí $\Delta n_g = 2 - 4 = -2$, así que $K_p = K_c(RT)^{-2}$. Con $T = 673 \text{ K}$:

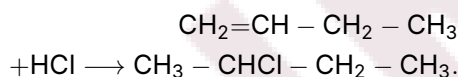
$$K_p = \frac{17,3}{[(0,082)(673)]^2} = 5,68 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}.$$

La clave impresa da $K_c = 0,058$ y $K_p = 176,64$, que son, salvo redondeo, las constantes de la reacción inversa $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$; para la reacción pedida son sus recíprocos.

$n(\text{H}_2) = 4,1 \text{ mol}; \quad n(\text{N}_2) = 1,7 \text{ mol}; \quad K_c(\text{formación}) = 17,3 \text{ M}^{-2}; \quad K_p = 5,68 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}.$

Problema 2 · Adición de HCl al 1-buteno

El HCl se adiciona al doble enlace según la regla de Markovnikov. El producto mayoritario es 2-clorobutano.



Para la reacción, $\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$:

$$\Delta G_r^\circ = -55,1 - [70,4 + (-95,2)] = -30,3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Al ser negativa, la reacción es espontánea en condiciones estándar. Análogamente,

$$\Delta H_r^\circ = -165,7 - [-0,54 + (-92,3)] = -72,86 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Los 12,2 L de HCl corresponden a $n = PV/(RT) = 12,2/[(0,082)(298)] = 0,500 \text{ mol}$. Cada mol reacciona con un mol de buteno, de modo que el calor del sistema es $Q = n\Delta H_r^\circ = -36,43 \text{ kJ}$: se desprenden 36,43 kJ.

Producto: 2-clorobutano; $\Delta G_r^\circ = -30,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ = -72,86 \text{ kJ mol}^{-1}$; $Q = -36,43 \text{ kJ}$.
