

Resolución razonada de las diez preguntas del examen.

Opción A · Estructura, orgánica y química aplicada

A.1 Elementos consecutivos a partir del neón

Como B es el gas noble del segundo periodo, B es Ne y tiene $Z + 1 = 10$. Por tanto, $Z = 9$: A es F y C tiene $Z = 11$, por lo que es Na.

Elemento	Configuración electrónica	Electrones desapareados
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	1
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	0
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1

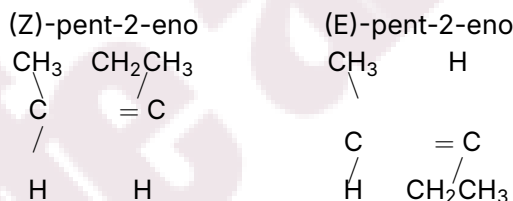
F tiende a captar un electrón y formar F^- ; Na pierde el electrón $3s$ y forma Na^+ . Estos dos iones son isoelectrónicos, pues ambos tienen 10 electrones. Al tener menos protones, F^- atrae menos a sus electrones y posee mayor radio que Na^+ . El compuesto formado por A y C es NaF, fluoruro de sodio: el enlace es iónico por transferencia de un electrón de Na a F.

$$r(F^-) > r(Na^+)$$

A.2 Isomería geométrica y reacciones orgánicas

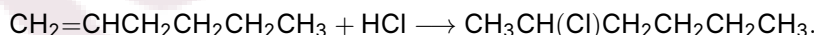
a) Para que haya isomería geométrica, cada carbono del doble enlace debe tener dos sustituyentes diferentes. El propeno y el but-1-eno tienen un carbono terminal $CH_2=$; el prop-2-en-1-ol también tiene un carbono terminal con dos H. Ninguno de esos tres presenta isomería geométrica.

El pent-2-eno sí cumple la condición: un carbono del doble enlace lleva H y CH_3 , y el otro H y CH_2CH_3 . Los dos isómeros geométricos se distinguen por la posición relativa de esos grupos:



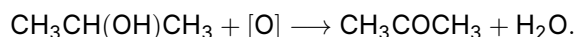
En el isómero Z los grupos de mayor prioridad quedan al mismo lado; en el E, a lados opuestos. En esta molécula también se suelen denominar cis y trans, respectivamente.

b.i) El HCl se adiciona al doble enlace del hex-1-eno. En la orientación mayoritaria de Markovnikov, el H queda en el carbono terminal y el Cl en el carbono más sustituido:



El producto mayoritario es 2-clorohexano; es una reacción de adición.

b.ii) Un oxidante transforma un alcohol secundario en una cetona:



El producto es propanona (acetona); la reacción es una oxidación.

c.i) En $CH_3CH=CHCHO$, el carbono del aldehído es el carbono 1. El nombre es but-2-enal y el grupo característico principal es el aldehído, $-CHO$.

c.ii) $HCOOCH(CH_3)CH_2CH_3$ es metanoato de butan-2-ilo (metanoato de sec-butilo). Su grupo principal es el éster, $-COO-$.

A.3 Cinética y espontaneidad

a) Al ser de orden 2 respecto a NO y de orden 1 respecto a Cl_2 , la ley de velocidad es

$$v = k[NO]^2[Cl_2].$$

La velocidad tiene unidades $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que el producto de concentraciones tiene unidades $\text{mol}^3\text{L}^{-3}$. Por tanto,

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

b) La ecuación de Arrhenius es $k = Ae^{-E_a/(RT)}$. Al aumentar T, el exponente es menos negativo y aumenta k ; a iguales concentraciones, aumenta la velocidad de reacción.

c) Calculamos primero las variaciones estándar de entalpía y entropía para $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$:

$$\Delta H_r^\circ = 2(51,7) - 2(90,3) = -77,2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S_r^\circ = 2(261,7) - [2(210,6) + 223,0] = -120,8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Usamos $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, expresando la entropía en kJ:

$$\Delta G_{298}^\circ = -77,2 - 298,15(-0,1208) = -41,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Al ser negativa, la reacción es espontánea en condiciones estándar a 25 °C.

$$\Delta G_{298}^\circ \simeq -41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A.4 pH y carácter ácido-base de las sales

a) El NaOH es una base fuerte y se disocia completamente, por lo que $[\text{OH}^-] = 0,20 \text{ M}$:

$$\text{pOH} = -\log(0,20) = 0,699, \quad \text{pH} = 14 - 0,699 = 13,30.$$

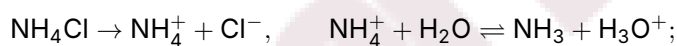
Para el ácido propanoico, $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$. Si $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$, entonces

$$K_a = \frac{x^2}{0,20 - x} = 10^{-4,9}.$$

Resolviendo la ecuación (o usando $x \ll 0,20$) se obtiene $x = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Así,

$$\text{pH} = -\log(1,58 \cdot 10^{-3}) = 2,80.$$

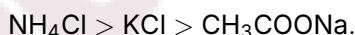
b) El cloruro de amonio se disocia y su catión se hidroliza:



la disolución es ácida. El KCl procede de ácido y base fuertes; sus iones apenas se hidrolizan y la disolución es aproximadamente neutra. El etanoato de sodio se disocia y el anión etanoato forma iones hidróxido:

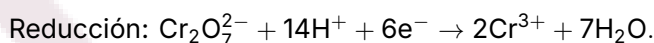
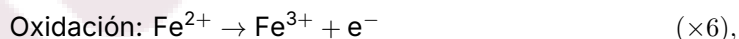


la disolución es básica. De mayor a menor carácter ácido:

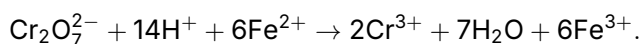


A.5 Reacción entre dicromato y hierro(II)

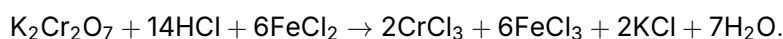
En medio ácido, el hierro(II) se oxida y el dicromato se reduce:



Al sumar, se cancelan los seis electrones:



El dicromato es el oxidante y el hierro(II), el reductor. La ecuación molecular ajustada es



En 50 mL de 0,60 M hay $n(\text{FeCl}_2) = (0,050)(0,60) = 0,030 \text{ mol}$. La proporción es 1 mol de dicromato por 6 de Fe(II):

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,030}{6} = 0,0050 \text{ mol}.$$

Su masa molar es $2(39,1) + 2(52,0) + 7(16,0) = 294,2 \text{ g mol}^{-1}$, y se necesitan

$$m = (0,0050)(294,2) = 1,47 \text{ g}.$$

Opción B · Estructura, equilibrio y reactividad

B.1 Estructuras de Lewis y geometría

En PF_3 , el fósforo central forma tres enlaces sencillos P-F y conserva un par no enlazante; cada F conserva tres pares libres. Hay cuatro regiones electrónicas alrededor de P, así que la geometría electrónica es tetraédrica y la molecular, piramidal trigonal. El P presenta hibridación sp^3 . Los dipolos P-F no se compensan y la molécula es polar.

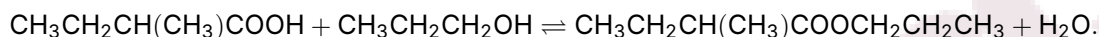
En OCS, una estructura de Lewis es $\text{O}=\text{C}=\text{S}$; el C central no tiene pares libres y cada átomo terminal conserva dos. El C tiene dos regiones de enlace, por lo que la molécula es lineal y el C está hibridado sp . Aunque es lineal, los extremos son distintos y los dipolos de enlace no se compensan; OCS es polar.

B.2 Formulación, esterificación y combustión

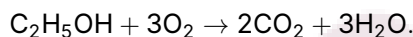
a) Las fórmulas semidesarrolladas son:

- i) Ácido etanodioico: $\text{HOOC}-\text{COOH}$,
- ii) 2-metilbutanoato de propilo: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
- iii) 2,3,3-trimetilpentanal: $\text{OHC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

b) El 2-metilbutanoato de propilo se obtiene por esterificación de ácido 2-metilbutanoico con propan-1-ol:



c) Ajustamos la combustión completa del etanol:



Convertimos la presión a atmósferas y aplicamos $PV = nRT$ al dióxido de carbono:

$$P = \frac{785}{760} = 1,033 \text{ atm}, \quad n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1,033)(14,2)}{(0,082)(298,15)} = 0,600 \text{ mol}.$$

La estequiometría da $n(\text{etanol}) = 0,600/2 = 0,300 \text{ mol}$, es decir, $m = 0,300(46) = 13,8 \text{ g}$. La riqueza de la muestra es

$$\% \text{ etanol} = \frac{13,8}{17} 100 = 81,2\%.$$

B.3 Descomposición del fosgeno

La concentración inicial se obtiene de la ecuación de los gases ideales:

$$[\text{COCl}_2]_0 = \frac{P}{RT} = \frac{0,94}{(0,082)(500)} = 2,293 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

Como $\Delta n_g = 1$, $K_p = K_c(RT)$, luego $K_c = 0,19/(0,082 \cdot 500) = 4,634 \cdot 10^{-3}$. Sea x la concentración de CO y de Cl_2 formada:

	COCl_2	CO	Cl_2
Inicial	C_0	0	0
Equilibrio	$C_0 - x$	x	x

$$K_c = \frac{x^2}{C_0 - x}.$$

La raíz positiva de $x^2 + K_c x - K_c C_0 = 0$ es $x = 8,248 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Por tanto,

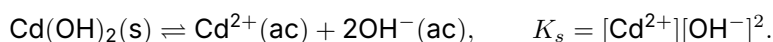
$$[\text{COCl}_2] = 1,468 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 8,248 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Las presiones parciales son $p_i = [i]RT$:

$$p_{\text{COCl}_2} = 0,602 \text{ atm}, \quad p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 0,338 \text{ atm}.$$

B.4 Precipitación del hidróxido de cadmio

El equilibrio de solubilidad es



La concentración inicial de cadmio, expresada en molaridad, es

$$[\text{Cd}^{2+}]_0 = \frac{8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}}{1000 \text{ mg g}^{-1}} \frac{1}{146,4 \text{ g mol}^{-1}} = 5,67 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

La precipitación empieza cuando el producto iónico iguala K_s :

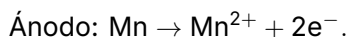
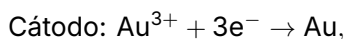
$$K_s = [\text{Cd}^{2+}]_0 [\text{OH}^{-}]^2 \implies [\text{OH}^{-}]_{\min} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{5,67 \cdot 10^{-9}}} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Así, $\text{pOH} = 2,84$ y $\text{pH}_{\min} = 14 - 2,84 = 11,16$. Al añadir CdCl_2 aumenta el ion común Cd^{2+} , por lo que el equilibrio se desplaza hacia el sólido y disminuye su solubilidad.

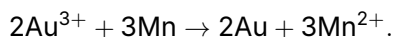
$$\text{pH}_{\min} \simeq 11,16$$

B.5 Pilas y desplazamiento de metales

a) Para obtener el potencial más positivo, elegimos como cátodo el par con mayor potencial de reducción, Au^{3+}/Au , y como ánodo el metal del par con menor potencial, Mn, que se oxida:



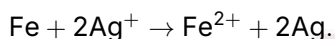
Igualamos seis electrones y sumamos:



El potencial es

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = 1,52 - (-1,18) = 2,70 \text{ V}.$$

b) El hierro puede oxidarse y reducir Ag^+ , ya que $E^{\circ} = 0,80 - (-0,44) = 1,24 \text{ V} > 0$:



Por tanto, en la disolución de nitrato de plata se deposita Ag sobre la barra de Fe. No se deposita Mn en la otra barra: para reducir Mn^{2+} con Fe se tendría $E^{\circ} = -1,18 - (-0,44) = -0,74 \text{ V} < 0$, así que la reacción no es espontánea.