

Resolución razonada de las diez preguntas del examen.

Opción A · Estructura, orgánica y ácido-base

A.1 Elementos del tercer periodo

Las configuraciones de valencia identifican a A como Na ($3s^1$), B como Al ($3p^1$), C como S ($3p^4$) y D como Cl ($3p^5$). Todos pertenecen al tercer periodo; sus grupos son, respectivamente, 1, 13, 16 y 17.

	Elemento	Configuración electrónica	Grupo	Periodo
A	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	1	3
B	Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	13	3
C	S	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	16	3
D	Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	17	3

El sodio tiene un electrón desapareado en $3s$; el Al, uno en $3p$; el S, dos en orbitales $3p$ distintos, y el Cl, uno en $3p$.

b) En el tercer periodo, Na pierde un electrón y forma Na^+ ; S gana dos y forma S^{2-} ; Cl gana uno y forma Cl^- . Al suele formar Al^{3+} en sus compuestos iónicos. La energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en un periodo; el cloro es el que más energía requiere para perder un electrón.

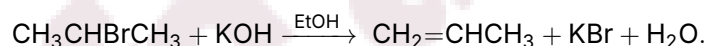
c) Los iones estables son Na^+ , Al^{3+} , S^{2-} y Cl^- . Na^+ y Al^{3+} tienen configuración de Ne; S^{2-} y Cl^- , de Ar. En cada pareja isoelectrónica, el ion con más protones es menor: $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{Na}^+)$ y $r(\text{Cl}^-) < r(\text{S}^{2-})$. Además, los aniones son mucho mayores que los cationes. Por tanto,

$$r(\text{S}^{2-}) > r(\text{Cl}^-) > r(\text{Na}^+) > r(\text{Al}^{3+}).$$

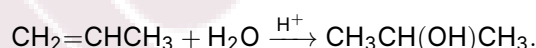
d) Entre Na y S se forma Na_2S , sulfuro de sodio. El Na cede electrones y se forman Na^+ y S^{2-} , unidos por enlace iónico. Dos átomos de Cl comparten un par de electrones y forman Cl_2 , con enlace covalente.

A.2 Secuencia de reacciones orgánicas

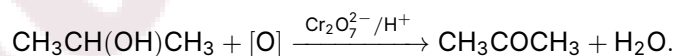
a) El KOH en etanol favorece la eliminación de HBr del 2-bromopropano:



A es propeno. Su hidratación en medio ácido sigue la regla de Markovnikov: el grupo OH queda en el carbono más sustituido y se obtiene propan-2-ol, B:



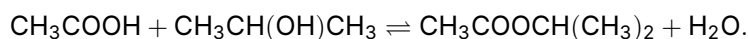
El oxidante transforma el alcohol secundario en la cetona propanona, C:



Son, respectivamente, eliminación, adición (hidratación) y oxidación.

b) B es propan-2-ol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, mientras que C es propanona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; no tienen la misma fórmula molecular y no son isómeros. A es propeno, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$. El carbono terminal del doble enlace tiene dos H iguales, por lo que no presenta isomería geométrica.

c) El ácido etanoico y el propan-2-ol reaccionan en una esterificación reversible:



Se forman etanoato de isopropilo y agua.

A.3 Ácido hipobromoso y bases conjugadas

a) Para $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{BrO}^-$, sea $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Con concentración inicial 0,10 M:

$$K_a = \frac{x^2}{0,10 - x} = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Al resolver, $x = 1,52 \cdot 10^{-5}$ M, mucho menor que 0,10 M, lo que justifica también la aproximación $x \simeq \sqrt{K_a C}$. El grado de disociación y el pH son

$$\alpha = \frac{x}{C} = 1,52 \cdot 10^{-4} = 0,0152\%, \quad \text{pH} = -\log x = 4,82.$$

b) Para tener el mismo pH, la disolución de ácido sulfúrico debe aportar la misma concentración de H_3O^+ , $1,52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Si consideramos que libera dos protones por molécula,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \implies C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 7,58 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

c) Las bases conjugadas son BrO^- , ion hipobromito, y F^- , ion fluoruro. La base conjugada del ácido más débil es la más fuerte. Como HF ($K_a = 7 \cdot 10^{-4}$) es más fuerte que HBrO ($K_a = 2,3 \cdot 10^{-9}$), el orden creciente de fuerza básica es

$$\text{F}^- < \text{BrO}^-.$$

A.4 Equilibrio de síntesis del metanol

La reacción es $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$. Si se forman 0,78 mol de metanol, se consumen 0,78 mol de CO y 1,56 mol de H_2 . En el equilibrio quedan 0,22 mol de CO y 0,44 mol de H_2 .

	CO	H_2	CH_3OH
$n_{\text{eq}} \text{ (mol)}$	0,22	0,44	0,78
$[i]_{\text{eq}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	0,044	0,088	0,156

La constante de concentraciones es

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \frac{0,156}{(0,044)(0,088)^2} = 4,58 \cdot 10^2.$$

Como $\Delta n_g = 1 - (1 + 2) = -2$,

$$K_p = K_c(RT)^{-2} = \frac{4,58 \cdot 10^2}{[(0,082)(783,15)]^2} = 1,11 \cdot 10^{-1}.$$

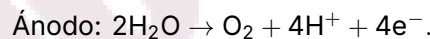
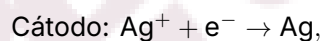
La entalpía se obtiene con las entalpías estándar de formación; para $\text{H}_2\text{(g)}$, $\Delta H_f^\circ = 0$:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] = -238,7 - (-110,5) = -128,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

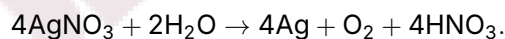
$$K_c \simeq 458, \quad K_p \simeq 0,111, \quad \Delta H_r^\circ = -128,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A.5 Electrólisis de nitrato de plata

En el cátodo se reduce la plata y en el ánodo se oxida el agua:



Igualando cuatro electrones, la reacción iónica es $4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; en forma molecular:



La plata depositada corresponde a

$$n(\text{Ag}) = \frac{4,03}{108,0} = 0,03731 \text{ mol}.$$

Cada ion Ag^+ consume un electrón, así que $Q = nF$ y, como $Q = It$,

$$t = \frac{nF}{I} = \frac{(0,03731)(96485)}{0,50} = 7,20 \cdot 10^3 \text{ s} = 2,00 \text{ h}.$$

Inicialmente había 0,100 mol de Ag^+ . Tras depositarse la plata indicada, queda $0,100 - 0,03731 = 0,06269 \text{ mol}$ en 1,0 L:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{final}} = 0,0627 \text{ M}.$$

Por la estequiometría, por cada 4 mol de Ag se forma 1 mol de oxígeno. A 1 atm y 273,15 K:

$$V(\text{O}_2) = \frac{(0,03731/4)RT}{P} = 0,209 \text{ L} = 209 \text{ mL}.$$

Opción B · Enlace, reacciones y equilibrio

B.1 Geometría, hibridación y polaridad

En PF_3 , el P central forma tres enlaces P-F y conserva un par libre. Sus cuatro regiones electrónicas dan geometría electrónica tetraédrica y geometría molecular piramidal trigonal; el P está hibridado sp^3 . Los dipolos no se compensan, por lo que PF_3 es polar.

En BCl_3 , el B forma tres enlaces y no tiene pares libres; la geometría es trigonal plana y la hibridación sp^2 . Por simetría, los dipolos B-Cl se compensan y la molécula es apolar. PF_3 presenta fuerzas dipolo-dipolo y de London; BCl_3 , fuerzas de London.

El carácter polar de PF_3 favorece su interacción con el agua, mientras que BCl_3 es apolar. En el modelo de solubilidad por polaridad utilizado en este nivel, PF_3 resulta más soluble. En agua, BCl_3 además reacciona por hidrólisis, por lo que no permanece intacto como molécula disuelta.

B.2 Isomería y transformaciones del eteno

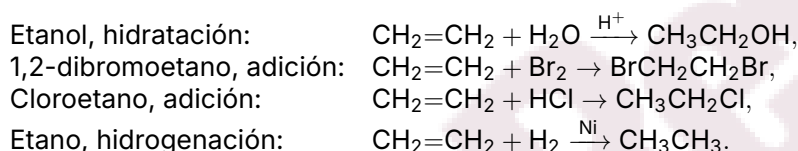
a) Los isómeros de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ son el etanol y el metoximetano (éter dimetílico):



El primero es un alcohol y el segundo un éter; por tanto, son isómeros de función.

b) El 1,2-dicloroeteno, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, tiene dos sustituyentes distintos en cada carbono del doble enlace, por lo que presenta los isómeros cis-1,2-dicloroeteno y trans-1,2-dicloroeteno ((Z) y (E), respectivamente). El 1,1-dicloroeteno, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, no presenta isomería geométrica porque cada carbono del doble enlace tiene dos sustituyentes iguales.

c) El compuesto de partida común es eteno, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Sus reacciones son:



B.3 Velocidad de descomposición del pentóxido de dinitrógeno

Para $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la velocidad de reacción cumple

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}.$$

La velocidad de desaparición indicada es $-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por tanto,

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2(2,5 \cdot 10^{-6}) = 5,0 \cdot 10^{-6}, \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2}(2,5 \cdot 10^{-6}) = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

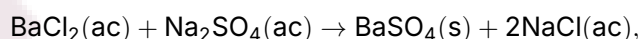
La unidad de k es s^{-1} , así que la reacción es de primer orden: $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$. Para 0,10 M,

$$v = (6,08 \cdot 10^{-4})(0,10) = 6,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

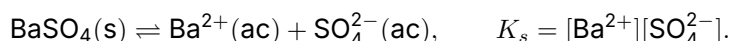
La afirmación sobre el catalizador es verdadera. Según Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/(RT)}$; al reducir la energía de activación mediante una vía alternativa, aumenta k a la misma temperatura y, con ello, la velocidad.

B.4 Precipitación del sulfato de bario

La ecuación de precipitación es



y el equilibrio de solubilidad del sólido es



Al mezclar, el volumen final es 0,050 L. Las concentraciones iniciales son $[\text{Ba}^{2+}] = 0,020 \text{ M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,080 \text{ M}$. Así,

$$Q_s = (0,020)(0,080) = 1,6 \cdot 10^{-3} > K_s = 1,5 \cdot 10^{-9},$$

por lo que precipita BaSO_4 . El bario es el reactivo limitante: quedan $0,004 - 0,001 = 0,003 \text{ mol}$ de sulfato en 0,050 L, esto es, aproximadamente 0,0600 M antes de considerar la pequeña solubilidad del precipitado.

En el equilibrio, si $s = [\text{Ba}^{2+}]$ que queda disuelta, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0600 + s$ y

$$K_s = s(0,0600 + s) = 1,5 \cdot 10^{-9}.$$

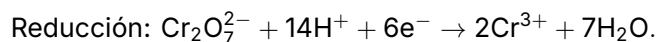
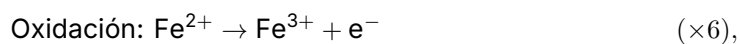
Como $s \ll 0,0600$, $s \simeq 2,50 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, de modo que $[\text{SO}_4^{2-}] \simeq 0,0600 \text{ M}$. Su concentración en masa es

$$0,0600 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5,76 \text{ g L}^{-1} = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}.$$

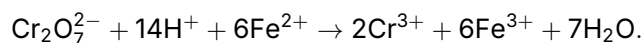
Al añadir ácido sulfúrico aumenta el ion común SO_4^{2-} . El equilibrio se desplaza hacia el sólido y disminuye la solubilidad del sulfato de bario.

B.5 Oxidación de hierro(II) por dicromato

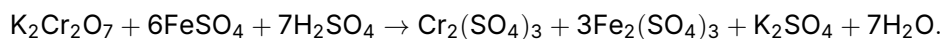
En medio ácido, el Fe(II) se oxida y el dicromato se reduce:



Al sumar las semirreacciones se obtiene



La ecuación molecular ajustada con sulfatos es



En 50 mL de 0,30 M hay $n(\text{FeSO}_4) = (0,050)(0,30) = 0,015$ mol. Se requiere un mol de dicromato por cada seis moles de hierro(II):

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,015}{6} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

El volumen de disolución 0,050 M necesario es

$$V = \frac{n}{C} = \frac{2,50 \cdot 10^{-3}}{0,050} = 0,0500 \text{ L} = 50,0 \text{ mL}.$$