

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Periodicidad, redox y ácido-base

Cuestión 1 · Energía de ionización e iones

A, B y C son Cl ($Z = 17$), Ar ($Z = 18$) y Ca ($Z = 20$). La energía de ionización aumenta al avanzar por un periodo y disminuye al bajar en un grupo. El Ar, con capa de valencia completa, ofrece la mayor energía; entre Ca y Cl, Ca está más abajo y a la izquierda.

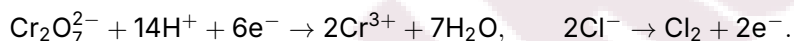
$$E_i(\text{Ca}) < E_i(\text{Cl}) < E_i(\text{Ar}).$$

El Cl gana un electrón para formar Cl^- ; el Ar ya tiene configuración estable de gas noble y no forma normalmente un ion estable; el Ca pierde dos electrones y forma Ca^{2+} . Por tanto, el compuesto entre A y C es CaCl_2 . Al ser una sal iónica, es soluble en agua.

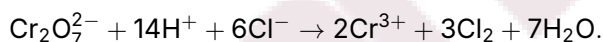
$$E_i : \text{Ca} < \text{Cl} < \text{Ar}; \quad \text{Cl}^-, \text{Ar (sin ion)}, \text{Ca}^{2+}; \quad \text{CaCl}_2 \text{ soluble}$$

Problema 1 · Obtención de cloro en el laboratorio

En medio ácido, el dicromato se reduce a Cr^{3+} y el cloruro se oxida a Cl_2 . Las semirreacciones son:



Multiplicamos la oxidación por 3 y sumamos; la ecuación iónica ajustada es

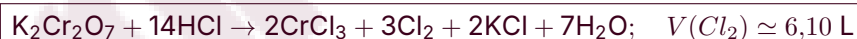


Al incluir los iones espectadores K^+ y Cl^- se obtiene la ecuación molecular:



La masa de disolución de HCl es $125(1,15) = 143,75$ g; al 30,1

$$n(\text{Cl}_2) = 1,186 \frac{3}{14} = 0,2541 \text{ mol}, \quad V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,2541)(0,082)(293)}{1} = 6,10 \text{ L}.$$



Cuestión 2 · Espontaneidad y entropía

A temperatura constante, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

- **a) Falsa.** Que la descomposición de NH_4Cl sea endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) no basta para concluir que es espontánea a cualquier temperatura; también interviene ΔS° y el valor de T .
- **b) Verdadera.** La reacción inversa tiene entalpía de signo contrario. Si descomponer absorbe calor, formar NH_4Cl libera calor.
- **c) Falsa.** En la descomposición se pasa de un sólido a dos gases, aumentando el desorden: se espera $\Delta S^\circ > 0$.
- **d) Verdadera.** Con $\Delta H^\circ > 0$ y $\Delta S^\circ > 0$, a temperatura suficientemente alta $T\Delta S^\circ$ supera a ΔH° y $\Delta G^\circ < 0$.

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

Problema 2 · Ácido butanoico

Para un ácido monoprótico HA, $K_a = x^2/(C_0 - x)$, con $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. El pH proporciona $x = 10^{-2,83} = 1,479 \cdot 10^{-3}$ M; así,

$$K_a = \frac{(1,479 \cdot 10^{-3})^2}{0,15 - 1,479 \cdot 10^{-3}} = 1,47 \cdot 10^{-5}.$$

Para neutralizarlo, la reacción es mol a mol: $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$. En 250 mL hay $0,15(0,250) = 0,0375$ mol de ácido. Con NaOH 0,3 M:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{n}{C} = \frac{0,0375}{0,3} = 0,125 \text{ L} = 125 \text{ mL}.$$

$$K_a \simeq 1,47 \cdot 10^{-5}; \quad V_{\text{NaOH}} = 125 \text{ mL}$$

Cuestión 3 · Cinética de la descomposición de NOBr

Para $2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$, la velocidad de reacción normalizada por los coeficientes estequiométricos es

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}.$$

Al ser de segundo orden, la ley es $v = k[\text{NOBr}]^2$. Si $[\text{NOBr}]$ se triplica, la velocidad se multiplica por $3^2 = 9$. Para $[\text{NOBr}] = 0,25$ M:

$$v = (0,80)(0,25)^2 = 0,050 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

$$v = k[\text{NOBr}]^2; \quad v(0,25 \text{ M}) = 0,050 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}; \quad v_{\text{nueva}} = 9v_{\text{inicial}}$$

Opción B · Enlace y termoquímica

Cuestión 1 · Geometría, polaridad y ángulos

Contamos las regiones electrónicas para deducir la geometría molecular y usamos la simetría para determinar si los dipolos se compensan.

- BF_3 : tres enlaces alrededor del B, trigonal plana y apolar.
- CF_4 : cuatro enlaces alrededor del C, tetraédrica y apolar.
- NF_3 : tres enlaces y un par libre en N, piramidal trigonal y polar.
- OF_2 : dos enlaces y dos pares libres en O, angular y polar.

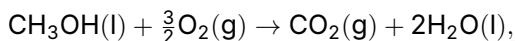
Los pares libres comprimen los ángulos entre enlaces respecto a la geometría ideal. Así, el ángulo de NF_3 es menor que el tetraédrico de CF_4 , que a su vez es menor que el trigonal plano de BF_3 :

$$\angle(\text{NF}_3) < \angle(\text{CF}_4) < \angle(\text{BF}_3).$$

BF_3 y CF_4 apolares; NF_3 y OF_2 polares; $\angle\text{NF}_3 < \angle\text{CF}_4 < \angle\text{BF}_3$

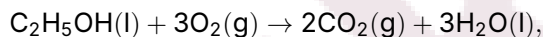
Problema 1 · Combustión de metanol y etanol

Usamos $\Delta H_r^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$, con $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$.



$$\Delta H_c^\circ = -393,5 + 2(-285,5) - (-238,7) = -725,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para el etanol:



$$\Delta H_c^\circ = 2(-393,5) + 3(-285,5) - (-277,7) = -1365,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Al generar 106 kJ, el metanol consumido es $106/725,8$ mol y cada mol forma un mol de CO_2 ; para el etanol, cada mol produce dos moles de CO_2 :

$$m(\text{CO}_2)_{\text{metanol}} = \frac{106}{725,8}(44) = 6,42 \text{ g}, \quad m(\text{CO}_2)_{\text{etanol}} = 2 \frac{106}{1365,8}(44) = 6,83 \text{ g}.$$

$\Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -725,8; \quad \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1365,8 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad m(\text{CO}_2) = 6,42 \text{ g}, 6,83 \text{ g}$

Cuestión 2 · Predicción de reacciones redox

La reacción propuesta es espontánea si $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} > 0$.

- **a) Verdadera.** $E^\circ = 0,80 - 0,34 = +0,46 \text{ V}$, por lo que Ag^+ se reduce y Cu se oxida: la barra se recubre de plata.
- **b) Falsa.** Zn^{2+} y Pb^{2+} son ambas formas oxidadas; no se proporciona un reductor que permita una reacción redox entre esos cationes.
- **c) Falsa.** Pb puede oxidarse y Cu^{2+} reducirse: $E^\circ = 0,34 - (-0,14) = +0,48 \text{ V}$. El recipiente de plomo sí reacciona.
- **d) Verdadera.** La mayor diferencia de potencial se obtiene entre los pares con potenciales más separados: Ag^+/Ag como cátodo y Zn^{2+}/Zn como ánodo. $E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$.

$$\text{a) V; b) F; c) F; d) V; } E^\circ_{\text{max}} = 1,56 \text{ V}$$

Problema 2 · Equilibrio de descomposición del SO_3

Sea x el avance de $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. En equilibrio:

$$n(\text{SO}_3) = 0,020 - 2x, \quad n(\text{SO}_2) = 2x, \quad n(\text{O}_2) = x, \quad n_{\text{total}} = 0,020 + x.$$

La presión total fija los moles totales:

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1,1)(1,5)}{(0,082)(900)} = 0,02236 \text{ mol}, \quad x = 0,002358 \text{ mol}.$$

Las cantidades son $n(\text{SO}_3) = 0,01528$, $n(\text{SO}_2) = 0,00472$ y $n(\text{O}_2) = 0,00236 \text{ mol}$. Las presiones parciales se obtienen de $p_i = (n_i/n_{\text{total}})P$:

$$p(\text{SO}_3) = 0,752 \text{ atm}, \quad p(\text{SO}_2) = 0,232 \text{ atm}, \quad p(\text{O}_2) = 0,116 \text{ atm}.$$

Con $V = 1,5 \text{ L}$, las concentraciones son $0,01019$, $0,00314$ y $0,00157 \text{ M}$. Entonces

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = 1,50 \cdot 10^{-4}.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 1$, $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$:

$$K_p = (1,50 \cdot 10^{-4})(0,082)(900) = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ atm}.$$

Estos valores no coinciden con las constantes impresas junto al enunciado, aunque sí se deducen de su presión total y cantidades iniciales.

$$p_{\text{SO}_3} = 0,752; \quad p_{\text{SO}_2} = 0,232; \quad p_{\text{O}_2} = 0,116 \text{ atm}; \quad K_c = 1,50 \cdot 10^{-4}; \quad K_p = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Cuestión 3 · Nomenclatura

1. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$: 3-metilbut-1-eno.
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$: propanal.
3. CH_2Cl_2 : diclorometano.
4. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$: metoxietano.
5. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$: propano-1,2,3-triol (glicerol).
6. NH_4ClO_4 : perclorato de amonio.
7. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: sulfato de aluminio.
8. Cr_2O_3 : óxido de cromo(III).
9. NaH_2PO_4 : dihidrogenofosfato de sodio.
10. PH_3 : fosfano (fosfina).