

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Periodicidad, redox y equilibrio

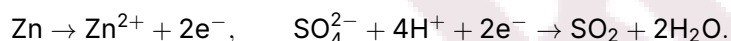
Cuestión 1 · Energía de ionización, enlace e iones

- La primera energía de ionización aumenta hacia la derecha y, en general, hacia arriba. Entre Al, S, Cl y Ca, el orden creciente es $Al < Ca < S < Cl$. Ca tiene una energía algo mayor que Al por estar en el grupo 2, con su subnivel 4s completo.
- S y Cl son no metales; para completar octetos, S forma dos enlaces y Cl uno. La fórmula es SCl_2 . El enlace es covalente porque ambos elementos son no metales.
- Al^{3+} tiene 10 electrones, configuración [Ne]; S^{2-} , Cl^- y Ca^{2+} tienen 18 electrones, configuración [Ar].
- Cl^- y Ca^{2+} son isoelectrónicos. Ca^{2+} tiene 20 protones frente a 17 en Cl^- , de modo que atrae con más fuerza a los mismos 18 electrones y tiene menor radio. Por tanto, Cl^- es mayor.

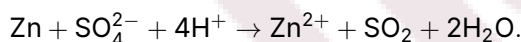
$$E_{i,1} : Al < Ca < S < Cl; \quad SCl_2 \text{ covalente}; \quad Al^{3+} : [Ne], \quad S^{2-}, Cl^-, Ca^{2+} : [Ar]; \quad r(Cl^-) > r(Ca^{2+})$$

Problema 1 · Disolución de cinc en ácido sulfúrico

El Zn se oxida a Zn^{2+} y el azufre del sulfato se reduce de +6 a +4 en SO_2 . Las semirreacciones en medio ácido son



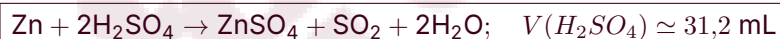
Sumándolas:



La forma molecular ajustada es $Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

La muestra contiene $20(0,98) = 19,6$ g de Zn, es decir, $19,6/65,4 = 0,2997$ mol. Se requieren dos moles de H_2SO_4 por mol de Zn. La masa de ácido puro necesaria es $2(0,2997)(98) = 58,74$ g; con riqueza 95

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{61,83}{1,98} = 31,2 \text{ mL}.$$



Cuestión 2 · Desplazamiento del equilibrio SO_2/SO_3

Para $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$, la reacción directa es exotérmica y pasa de 1,5 a 1 mol gaseoso.

- a) Elevar la temperatura favorece el sentido endotérmico inverso; disminuye la cantidad de SO_3 .
- b) Añadir SO_2 desplaza el equilibrio a la derecha y consume O_2 ; disminuye su cantidad.
- c) Disminuir el volumen favorece el lado con menos moles gaseosos, el derecho; se consume SO_2 y disminuye su cantidad.
- d) Un catalizador acelera ambos sentidos por igual y no cambia la composición de equilibrio, así que las concentraciones de reactivos no cambian al alcanzarse el nuevo equilibrio.

a) disminuye SO_3 ; b) disminuye O_2 ; c) disminuye SO_2 ; d) sin cambio de concentración

Problema 2 · Ácido acético y dilución de HCl

Para un ácido monoprótico con grado de disociación α , $K_a = C_0\alpha^2/(1 - \alpha)$. Con $C_0 = 0,010 \text{ M}$ y $\alpha = 0,042$:

$$K_a = \frac{(0,010)(0,042)^2}{1 - 0,042} = 1,84 \cdot 10^{-5}.$$

La concentración de H_3O^+ es $C_0\alpha = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Para que HCl alcance ese pH, se conserva la cantidad de ácido: inicialmente hay $0,010(0,010) = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. El volumen total final debe ser

$$V_f = \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{4,20 \cdot 10^{-4}} = 0,2381 \text{ L}.$$

Por tanto, el agua que se añade a los 10 mL iniciales es $238,1 - 10 = 228,1 \text{ mL}$. El volumen impreso de 288 mL llevaría a una concentración menor y a un pH distinto.

$$K_a \simeq 1,84 \cdot 10^{-5}; \quad V_{\text{agua}} \simeq 228 \text{ mL}$$

Cuestión 3 · Formulación y nomenclatura

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$: metoxietano.
2. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$: butan-2-ona.
3. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$: etanoato de etilo.
4. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$: sulfato de cromo(III).
5. $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$: clorito de bario.
6. 2,4-dimetilhexano: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
7. 2,3-dimetilbutanal: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$.
8. Ácido propenoico: $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$.
9. Ácido yódico: HIO_3 .
10. Hidrogenocarbonato de sodio: NaHCO_3 .

Opción B · Enlace, obtención de mercurio y equilibrio

Cuestión 1 · Enlaces y geometría molecular

- H_2S es una sustancia molecular covalente; S tiene dos enlaces y dos pares libres, por lo que la molécula es angular.
- MgCl_2 es iónico: está formado por Mg^{2+} y dos Cl^- .
- C_2H_2 es covalente, con estructura $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$; su geometría es lineal.
- CCl_4 es covalente molecular. El C forma cuatro enlaces sencillos y la geometría es tetraédrica.

MgCl_2 es más soluble en agua porque sus iones se hidratan; el CCl_4 es apolar y apenas interacciona con el agua polar.

H_2S : covalente y angular; MgCl_2 es iónico.

C_2H_2 es covalente y lineal; CCl_4 es covalente y tetraédrico.

MgCl_2 es el compuesto más soluble en agua.

Problema 1 · Obtención de mercurio a partir del cinabrio

Ajustamos la reacción: $2\text{HgS}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Hg}(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$. De 100 kg de cinabrio, 85 kg son HgS. La relación molar HgS:Hg es 1:1; aplicando el rendimiento del 80

$$m(\text{Hg}) = 85 \frac{200,6}{200,6 + 32} (0,80) = 58,64 \text{ kg.}$$

La masa molar de HgS es $232,6 \text{ g mol}^{-1}$. Los moles de SO_2 realmente formados son

$$n(\text{SO}_2) = \frac{85\,000}{232,6} (0,80) = 292,35 \text{ mol.}$$

A 600°C y 1 atm, con $T = 873 \text{ K}$:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(292,35)(0,082)(873)}{1} = 2,093 \cdot 10^4 \text{ L.}$$

$$m(\text{Hg}) \simeq 58,64 \text{ kg}; \quad V(\text{SO}_2) \simeq 20\,930 \text{ L}$$

Cuestión 2 · Pila de plata y cobre

El potencial de reducción de Ag^+/Ag (0,80 V) es mayor que el de Cu^{2+}/Cu (0,34 V), por lo que Ag^+ se reduce en el cátodo y Cu se oxida en el ánodo:



La reacción global es $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$. La fuerza electromotriz estándar se calcula como $E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$:

$$E_{\text{pila}}^\circ = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}.$$

$$\text{ánodo: Cu; } \text{cátodo: Ag; } E_{\text{pila}}^\circ = 0,46 \text{ V}$$

Problema 2 · Equilibrio de formación de metanol

Sea x el avance en moles de $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. Inicialmente hay 1 mol de CO y 2 mol de H_2 ; en equilibrio, $n(\text{CO}) = 1 - x$, $n(\text{H}_2) = 2 - 2x$, $n(\text{CH}_3\text{OH}) = x$. Como se pasa de tres a un mol gaseoso por avance, $n_{\text{total}} = 3 - 2x$. La presión medida determina el total:

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(33,82)(2)}{(0,082)(483)} = 1,7078 \text{ mol}, \quad x = 0,6461.$$

Así, $n(\text{CO}) = 0,3539$, $n(\text{H}_2) = 0,7078$ y $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,6461$ mol. Las presiones parciales son $p_i = n_i RT/V$:

$$p(\text{CO}) = 7,01 \text{ atm}, \quad p(\text{H}_2) = 14,02 \text{ atm}, \quad p(\text{CH}_3\text{OH}) = 12,79 \text{ atm}.$$

Para las constantes:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} = 9,29 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}, \quad K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = 14,58 \text{ M}^{-2}.$$

$$p_{\text{CO}} = 7,01; \quad p_{\text{H}_2} = 14,02; \quad p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12,79 \text{ atm}; \quad K_p = 9,29 \cdot 10^{-3}; \quad K_c = 14,58$$

Cuestión 3 · Órdenes y velocidades

Al duplicar [A] y duplicarse la velocidad, el orden respecto de A es uno. Al triplicar [B] y multiplicarse la velocidad por nueve, el orden respecto de B es dos. Por ello $v = k[A][B]^2$.

La velocidad de reacción se relaciona con la formación de C por $v = \frac{1}{2} d[C]/dt$:

$$v = \frac{6,12 \cdot 10^{-4}}{2} = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}.$$

Como $v = -\frac{1}{3} d[B]/dt$, la desaparición de B ocurre a velocidad $3v$:

$$-\frac{d[B]}{dt} = 3v = 9,18 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}.$$

Finalmente, con las concentraciones del apartado d):

$$k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{2,32 \cdot 10^{-3}}{(0,1)(0,2)^2} = 0,580 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

orden en A = 1; orden en B = 2; $v = 3,06 \cdot 10^{-4}$; $-d[B]/dt = 9,18 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$; $k = 0,580 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
--