

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Iones, redox y equilibrio

Cuestión 1 · Configuraciones y propiedades periódicas

A, B, C y D son Mg ($Z = 12$), S ($Z = 16$), K ($Z = 19$) y Kr ($Z = 36$).

- Mg pierde dos electrones y forma Mg^{2+} , configuración [Ne].
- S gana dos electrones y forma S^{2-} , configuración [Ar].
- K pierde un electrón y forma K^+ , configuración [Ar].
- Kr es un gas noble y no forma habitualmente un ion estable en una red iónica.

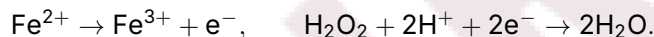
Mg pertenece al grupo 2, S al 16, K al 1 y Kr al 18. La electronegatividad aumenta hacia la derecha y hacia arriba en la tabla; por tanto, entre K, Mg y S:

$$\chi(\text{K}) < \chi(\text{Mg}) < \chi(\text{S}).$$

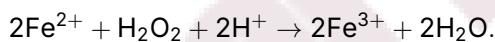
$$\text{Mg}^{2+} : [\text{Ne}]; \quad \text{S}^{2-} : [\text{Ar}]; \quad \text{K}^+ : [\text{Ar}]; \quad \text{grupos: } 2, 16, 1, 18; \quad \text{K} < \text{Mg} < \text{S}$$

Problema 1 · Oxidación de Fe^{2+} por peróxido

En medio ácido, Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y H_2O_2 se reduce a agua:



Multiplicamos la primera semirreacción por dos:



Al añadir los sulfatos espectadores, la ecuación molecular es



Los moles iniciales son $n(\text{FeSO}_4) = 0,250(0,025) = 0,00625 \text{ mol}$ y $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,125(0,075) = 0,009375 \text{ mol}$. Se necesitan dos moles de FeSO_4 por mol de H_2O_2 ; para consumir todo el hierro bastan $0,003125 \text{ mol}$ de peróxido, así que FeSO_4 limita. Se forman $0,00625/2 = 0,003125 \text{ mol}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 2(55,85) + 3(32 + 4 \cdot 16) = 399,7 \text{ g mol}^{-1}, \quad m = 0,003125(399,7) = 1,25 \text{ g}.$$

$$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \simeq 1,25 \text{ g}$$

Cuestión 2 · Equilibrio de formación de NO_2

La reacción directa $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ es exotérmica ($\Delta H^\circ = -113,6 \text{ kJ}$).

- a) Añadir O_2 desplaza el equilibrio a la derecha y aumenta la concentración de NO_2 .
- b) Elevar la temperatura favorece el sentido endotérmico, es decir, el inverso; disminuye $[\text{NO}_2]$.
- c) Al reducir el volumen, aumenta la presión y se favorece el lado con menos moles gaseosos: los productos (2 frente a 3). $[\text{NO}_2]$ aumenta.
- d) El catalizador acelera por igual ambos sentidos y no modifica la composición de equilibrio; $[\text{NO}_2]$ no cambia.

a) aumenta; b) disminuye; c) aumenta; d) no cambia

Problema 2 · Concentración y disociación del ácido fórmico

Al diluir 10 mL de la disolución A hasta 100 mL, la concentración formal se divide entre diez. El pH 2,85 de B da

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,85} = 1,4125 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Para $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, $K_a = x^2 / (C_B - x)$, de donde

$$C_B = x + \frac{x^2}{K_a} = 0,012497 \text{ M}, \quad C_A = 10C_B = 0,12497 \text{ M.}$$

El grado de disociación en B es la fracción de la concentración inicial que se ioniza:

$$\alpha = \frac{x}{C_B} = \frac{0,0014125}{0,012497} = 0,1130 = 11,3\%.$$

$$C_A \simeq 0,125 \text{ M}; \quad \alpha_B \simeq 11,3\%$$

Cuestión 3 · Nomenclatura

- 3,3,4-trimetilhexano: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- 1,4-diclorobenceno: p- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.
- Ácido 2-metilbutanoico: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
- Hidróxido de bario: $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- Bromato de sodio: NaBrO_3 .
- K_2O_2 : peróxido de potasio.
- AlPO_4 : fosfato de aluminio.
- HClO_2 : ácido cloroso.
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$: 2-metilpentan-3-ona.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$: etoxietano.

Opción B · Enlace, análisis químico y equilibrios

Cuestión 1 · Estructura de Lewis y polaridad

- CS_2 : $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, con dos pares libres en cada S; lineal y apolar.
- SiCl_4 : Si central con cuatro enlaces sencillos; tetraédrica. La simetría cancela los dipolos: apolar.
- ICl_2^+ : I central con dos enlaces I-Cl y dos pares libres; geometría angular. Es un ion polar.
- NF_3 : N central con tres enlaces y un par libre; piramidal trigonal y polar.

CS_2 : lineal, apolar; SiCl_4 : tetraédrica, apolar; ICl_2^+ : angular; NF_3 : piramidal y polar

Problema 1 · Carbonato de calcio en una cáscara

La reacción es $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Primero usamos el CO_2 medido para hallar cuánto CaCO_3 reaccionó:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(750/760)(0,087)}{(0,082)(293)} = 0,003573 \text{ mol.}$$

La relación $\text{CaCO}_3:\text{CO}_2$ es 1:1, así que $m(\text{CaCO}_3) = 0,003573(100) = 0,3573 \text{ g}$. El porcentaje en la muestra de 0,412 g es

$$\% \text{CaCO}_3 = 100 \frac{0,3573}{0,412} = 86,7\%.$$

Se consumen dos moles de HCl por mol de carbonato: $n_{\text{usado}}(\text{HCl}) = 2(0,003573) = 0,007147 \text{ mol}$. Se añadieron $0,020(0,5) = 0,0100 \text{ mol}$, por lo que sobran 0,002853 mol. En una disolución 0,5 M:

$$V_{\text{sobrante}} = \frac{0,002853}{0,5} = 0,005706 \text{ L} = 5,71 \text{ mL.}$$

$$\% \text{CaCO}_3 \simeq 86,7\%; \quad V_{\text{HCl sobrante}} \simeq 5,71 \text{ mL}$$

Cuestión 2 · pH de mezclas de ácidos y bases

- a) Falsa. $n(\text{HCl}) = 0,010(0,1) = 0,001 \text{ mol}$ y $n(\text{OH}^-) = 0,020(0,1) = 0,002 \text{ mol}$. Sobra base fuerte, así que la disolución es básica, no neutra.
- b) Falsa. NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 ; NH_4Cl da pH menor que 7.
- c) Falsa. HNO_3 y HCl son ácidos fuertes monoproticos; a igual concentración producen la misma concentración de H_3O^+ y el mismo pH.
- d) Verdadera. CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil acético y se hidroliza formando OH^- ; la disolución de acetato de sodio es básica.

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

Problema 2 · Equilibrio del proceso Claus

Para $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, los moles de agua en el equilibrio determinan el avance: $2\xi = 4,8$, luego $\xi = 2,4 \text{ mol}$. En equilibrio hay $5 - 2\xi = 0,2 \text{ mol H}_2\text{S}$, $3 - \xi = 0,6 \text{ mol SO}_2$ y $4,8 \text{ mol H}_2\text{O}$. El sólido no entra en las constantes.

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,04 \text{ M}, \quad [\text{SO}_2] = 0,12 \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = 0,96 \text{ M}.$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2\text{S}]^2[\text{SO}_2]} = \frac{(0,96)^2}{(0,04)^2(0,12)} = 4,80 \cdot 10^3.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 3 = -1$, $K_p = K_c(RT)^{-1}$, con $T = 380 \text{ K}$:

$$K_p = \frac{4,80 \cdot 10^3}{(0,082)(380)} = 154.$$

Las presiones parciales se obtienen de $p_i = n_i RT/V$:

$$p(\text{H}_2\text{S}) = 1,25 \text{ atm}, \quad p(\text{SO}_2) = 3,74 \text{ atm}, \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 29,91 \text{ atm}.$$

$$K_c = 4,80 \cdot 10^3; \quad K_p \simeq 154; \quad p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,25, \quad p_{\text{SO}_2} = 3,74, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 29,91 \text{ atm}$$

Problema 3 · Relaciones entre velocidades

Para $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}.$$

Si $d[\text{N}_2]/dt = 0,27 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$:

$$v = 0,135, \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 6v = 0,81, \quad -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 4v = 0,54 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Si la ley es $v = k[\text{NH}_3]^2[\text{O}_2]$, el orden total es 3 y

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

$$v = 0,135; \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = 0,81; \quad -d[\text{NH}_3]/dt = 0,54 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}; \quad [k] = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$