

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Enlace, orgánica y cinética

Cuestión 1 · Polaridad, enlace de hidrógeno y acidez

En los tres compuestos predominan enlaces covalentes, pero su polaridad molecular depende de la geometría y de la diferencia de electronegatividad.

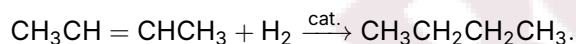
a-b) NH_3 tiene enlaces N-H polares y geometría piramidal trigonal, por lo que la molécula es polar. CH_4 tiene enlaces C-H prácticamente apolares y geometría tetraédrica simétrica; los dipolos se compensan y la molécula es apolar. HF presenta un enlace covalente muy polar y es una molécula polar.

c) NH_3 y HF forman enlaces de hidrógeno entre sus moléculas: el H está enlazado, respectivamente, a N y a F, átomos muy electronegativos. CH_4 no los forma.

d) El HF es el más ácido. El flúor atrae con fuerza el par electrónico del enlace H-F y estabiliza el anión que se forma al cederse el protón; el metano es prácticamente no ácido y el amoníaco se comporta principalmente como base.

Cuestión 2 · Reacciones orgánicas

a) El hidrógeno se adiciona al doble enlace del but-2-eno y se obtiene butano:

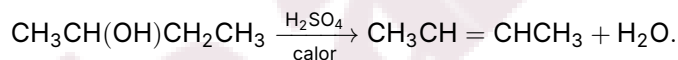


Es una hidrogenación, reacción de adición.

b) Un aldehído se reduce a alcohol primario. El butanal da butan-1-ol:

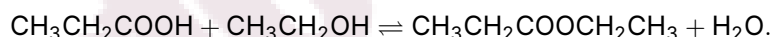


c) En la deshidratación de butan-2-ol predomina el alqueno más sustituido, but-2-eno, según la regla de Zaitsev:



Es una eliminación; puede formarse but-1-eno en menor proporción.

d) La esterificación de ácido propanoico y etanol produce propanoato de etilo y agua:



Cuestión 3 · Cinética y equilibrio

a-b) Al ser una reacción elemental, los exponentes de la ley de velocidad coinciden con los coeficientes de los reactivos:

$$v = k[\text{A}][\text{B}]^2.$$

El orden parcial en A es 1, en B es 2 y el orden total es 3. Como v tiene unidades $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$,

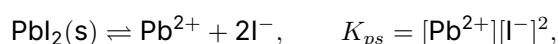
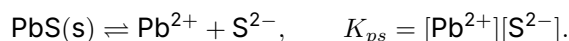
$$[k] = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{L}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

c) Una disminución de temperatura reduce la constante k según la ley de Arrhenius, porque una fracción menor de choques alcanza la energía de activación. Por tanto, disminuye la velocidad.

d) En $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$ hay tres moles gaseosos a cada lado. Al aumentar la presión comprimiendo el recipiente, no se favorece a ningún lado y las cantidades de equilibrio no cambian. Si se retira C, su presión parcial disminuye; el equilibrio se desplaza a la derecha para formar más C y se consumen A y B.

Problema 1 · Solubilidad de sales de plomo

Los equilibrios de disolución y sus productos de solubilidad son



Para PbI_2 , si s es la solubilidad molar, $[\text{Pb}^{2+}] = s$ y $[\text{I}^-] = 2s$. Así,

$$1,0 \cdot 10^{-8} = s(2s)^2 = 4s^3, \quad s = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,357 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Para PbS, se forma un ion de cada tipo por mol disuelto:

$$4,0 \cdot 10^{-29} = s^2, \quad s = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-29}} = 6,32 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}.$$

Al añadir $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a una disolución saturada de PbS, aumenta la concentración del ion común Pb^{2+} . El equilibrio se desplaza hacia el sólido: disminuye la solubilidad y precipita más sulfuro de plomo.

Cuestión 4 · Potenciales de reducción

Para decidir si una reacción redox es espontánea calculamos $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red, cátodo}} - E^\circ_{\text{red, ánodo}}$. Si el resultado es positivo, la reacción escrita es espontánea.

a) Para que la plata se oxide, el Fe^{2+} tendría que reducirse:



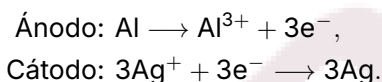
Como el potencial es negativo, no ocurre espontáneamente. La varilla de plata no se estropea al agitar la disolución.

b) Con ácido, los protones se reducen a hidrógeno ($E^\circ = 0 \text{ V}$). Para el cinc:



Se desprende H_2 . Para el cobre, $E^\circ_{\text{celda}} = 0 - 0,34 = -0,34 \text{ V}$; no se produce hidrógeno.

c) Montamos una pila con un electrodo de Al en una disolución de Al^{3+} y un electrodo de Ag en una disolución de Ag^+ , conectados mediante conductor y puente salino. El Al es el ánodo y la plata el cátodo:



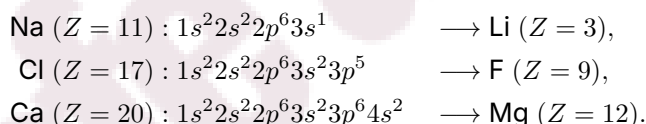
Los electrones circulan del aluminio a la plata. El potencial estándar es

$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 - (-1,67) = 2,47 \text{ V}.$$

Opción B · Estructura, orgánica y cálculos

Cuestión 1 · Configuración y propiedades periódicas

a) Las configuraciones electrónicas y los elementos del mismo grupo en el periodo anterior son



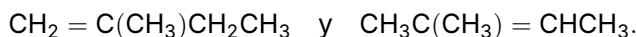
b) Cl^- y Ca^{2+} tienen 18 electrones. Como el Ca tiene 20 protones frente a los 17 del Cl, atrae más intensamente a esa nube electrónica; por eso el ion Ca^{2+} tiene menor radio.

c) En Na, los electrones de los orbitales $1s$, $2s$ y $3s$ tienen $m_l = 0$: son cinco electrones. De los seis electrones $2p$, dos ocupan el orbital con $m_l = 0$. En total, siete electrones tienen $m_l = 0$.

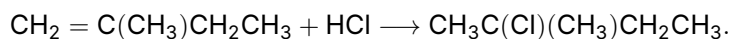
d) El cloro necesita más energía para formar un catión monopositivo. Su electrón más externo pertenece al subnivel $3p$ y siente una carga nuclear efectiva mayor que el electrón $3s$ del Na o $4s$ del Ca; por ello, su primera energía de ionización es la mayor de los tres.

Cuestión 2 · Adición y eliminación

a) Un isómero de posición de 2-metilbut-1-eno es 2-metilbut-2-eno:

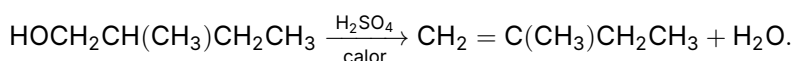


b) La adición de HCl sigue Markovnikov: el H se une al carbono terminal y el Cl al carbono más sustituido. Predomina 2-cloro-2-metilbutano:



Es una reacción de adición.

c) Para obtener 2-metilbut-1-eno por deshidratación, partimos de 2-metilbutan-1-ol:



Se elimina agua; es una reacción de eliminación.

Cuestión 3 · Carácter ácido-base de disoluciones

El ion cianuro es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza produciendo OH^- . El ácido nítrico es fuerte y el cloruro de calcio es una sal de ácido y base fuertes.

- a) La disolución de NaCN tiene el mayor pH (carácter básico); la de HNO_3 , el mayor pOH (carácter ácido).
- b) CaCl_2 da una disolución aproximadamente neutra, por lo que $\text{pOH} = 7$.
- c) Una disolución suficientemente diluida de HNO_3 puede tener $\text{pH} = 4$. Las otras disoluciones son neutra y básica, respectivamente.
- d) Una disolución de NaCN puede tener $\text{pOH} = 3$, equivalente a $\text{pH} = 11$.

Problema 1 · Equilibrio de desplazamiento

Para $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, partimos de 2,0 mol de CO y 2,0 mol de agua. Sea x el avance; en equilibrio hay $2 - x$ mol de cada reactivo y x mol de cada producto. Como el volumen es el mismo para todas las especies, se cancela al calcular K_c :

$$K_c = \frac{x^2}{(2-x)^2} = 5, \quad x = \frac{2\sqrt{5}}{1+\sqrt{5}} = 1,382 \text{ mol.}$$

Por tanto,

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,618 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 1,382 \text{ mol.}$$

- b) Al añadir 1 mol de H_2 , justo después de la adición el cociente de reacción es

$$Q_c = \frac{(1,382)(2,382)}{(0,618)(0,618)} = 8,62 > K_c.$$

Por ello, la reacción se desplaza a la izquierda. Si y es el avance en ese sentido,

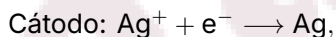
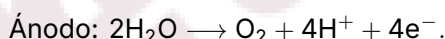
$$\frac{(1,382 - y)(2,382 - y)}{(0,618 + y)^2} = 5.$$

La raíz físicamente válida es $y \simeq 0,132$ mol. El nuevo equilibrio contiene 0,750 mol de CO, 0,750 mol de agua, 1,250 mol de CO_2 y 2,250 mol de H_2 ; al sustituirlos en Q_c se obtiene 5,00, como debe suceder.

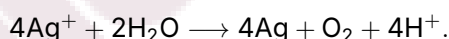
- c) Al enfriar, una reacción directa exotérmica se desplaza hacia los productos. Un catalizador no cambia la composición ni la constante de equilibrio; solo permite alcanzar antes el equilibrio.

Problema 2 · Electrólisis de nitrato de plata

En el cátodo se reduce la plata y en el ánodo se oxida el agua, que es la especie que produce el oxígeno observado:



Multiplicamos la reducción por cuatro y sumamos:



El nitrato es espectador; la ecuación molecular es $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 4\text{HNO}_3$.

La carga transferida durante 3 h es $Q = It = (1,5)(3 \cdot 3600) = 16200 \text{ C}$. Así,

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{16200}{96485} = 0,1679 \text{ mol.}$$

- b) Se necesita un electrón por ion plata:

$$n(\text{Ag}) = 0,1679 \text{ mol}, \quad [\text{Ag}^+]_{\text{final}} = \frac{0,200 - 0,1679}{1,00} = 0,0321 \text{ M.}$$

- c) Se requieren cuatro electrones por mol de oxígeno:

$$n(\text{O}_2) = \frac{0,1679}{4} = 0,04198 \text{ mol}, \quad V = \frac{nRT}{P} = (0,04198)(0,082)(273) = 0,939 \text{ L.}$$