

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Propiedades periódicas y análisis elemental

Cuestión 1 · Tendencias periódicas

Na, P, S y Cl pertenecen al tercer periodo. Al avanzar de izquierda a derecha aumenta la carga nuclear efectiva: el radio disminuye y la electronegatividad y la afinidad electrónica, en general, aumentan.

- **a) Falsa.** El radio mayor corresponde a Na, situado más a la izquierda que los demás.
- **b) Falsa.** La electronegatividad mayor es la del Cl, no la del P.
- **c) Falsa.** El Cl capta con mayor facilidad un electrón que el Na; su afinidad electrónica es mayor.
- **d) Falsa.** Na^+ tiene $11-1 = 10$ electrones y Cl^- tiene $17+1 = 18$. Sus configuraciones son, respectivamente, las de Ne y Ar.

$r(\text{Na}) > r(\text{P}) > r(\text{S}) > r(\text{Cl})$; las cuatro afirmaciones son falsas

Problema 1 · Fórmula del p-cresol

Al quemar un compuesto que contiene C, H y O, todo el carbono pasa a CO_2 y todo el hidrógeno a H_2O . Por ello calculamos primero las masas de C y H en los productos y obtenemos el oxígeno por diferencia.

$$m_C = 1,0390 \frac{12}{44} = 0,28336 \text{ g}, \quad m_H = 0,2426 \frac{2}{18} = 0,02696 \text{ g},$$

$$m_O = 0,3643 - m_C - m_H = 0,05398 \text{ g}.$$

Las fracciones másicas son $100m_i/m_{\text{muestra}}$:

$$\%C = 77,78\%, \quad \%H = 7,40\%, \quad \%O = 14,82\%.$$

Para obtener la fórmula empírica dividimos las masas entre las masas atómicas y simplificamos la proporción molar:

$$n_C : n_H : n_O = \frac{0,28336}{12} : \frac{0,02696}{1} : \frac{0,05398}{16} \simeq 7 : 8 : 1.$$

La fórmula empírica es $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, cuya masa molar es $7(12)+8+16 = 108 \text{ g mol}^{-1}$. Coincide, dentro del redondeo, con $M_r = 108,1$, de modo que la fórmula molecular también es $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.

$\%C = 77,78\%, \quad \%H = 7,40\%, \quad \%O = 14,82\%; \quad \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

Opción A · Redox, equilibrio ácido-base y formulación

Cuestión 2 · Predicción de reacciones redox

Una reacción redox es espontánea en condiciones estándar si $E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} > 0$. Comparamos los potenciales de reducción de las parejas implicadas.

- **a) Falsa.** Para oxidar Cu con H^+ , $E^{\circ} = 0,00 - 0,34 = -0,34$ V. No es espontánea; el cobre no desplaza al hidrógeno del HCl.
- **b) Falsa.** Si Zn redujera Al^{3+} , $E^{\circ} = -1,68 - (-0,76) = -0,92$ V. La reacción propuesta no es espontánea.
- **c) Falsa.** Pb^{2+}/Pb tiene potencial más positivo que Zn^{2+}/Zn , por lo que el plomo es el cátodo y el zinc el ánodo.
- **d) Verdadera.** Para oxidar Pb y reducir Al^{3+} , $E^{\circ} = -1,68 - (-0,12) = -1,56$ V. No hay reacción espontánea que ataque al recipiente de plomo.

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

Problema 2 · Ácido hipofosforoso y dilución

El H_3PO_2 es monoprótico: lo representamos como HA y usamos $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$. Su masa molar es $3 + 31 + 32 = 66$ g mol $^{-1}$, así que

$$C_0 = \frac{0,66/66}{0,200} = 0,0500 \text{ M}, \quad x = [\text{H}^+] = 10^{-1,46} = 0,03467 \text{ M}.$$

En equilibrio $[\text{A}^-] = x$ y $[\text{HA}] = C_0 - x$; por tanto,

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{(0,03467)^2}{0,0500 - 0,03467} = 7,84 \cdot 10^{-2}.$$

Para diluir HCl, los moles de ácido se conservan. Con $C_1V_1 = C_2V_2$ y $C_2 = 10^{-1,46}$:

$$V_2 = \frac{(0,050)(50 \text{ mL})}{0,03467} = 72,1 \text{ mL}.$$

Como ya había 50 mL, se añaden $72,1 - 50 = 22,1$ mL de agua.

$$K_a = 7,84 \cdot 10^{-2}; \quad V_{\text{agua}} \simeq 22,1 \text{ mL}$$

Cuestión 3 · Formulación y nomenclatura

Formulación: el sulfato de aluminio es $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; el óxido de hierro(III), Fe_2O_3 ; el nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; la 3-pentanona, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$; y el propanoato de etilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

Nomenclatura: NaHCO_3 , hidrogenocarbonato de sodio; KClO_4 , perclorato de potasio; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, metoxietano; CH_3CHO , etanal; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, 4-metilpentan-3-ol (se numera desde el extremo más próximo al grupo hidroxilo).

Opción B · Enlace, termoquímica y equilibrio

Cuestión 1 · Geometría y polaridad

La geometría se obtiene contando regiones electrónicas alrededor del átomo central (modelo RPECV); los pares libres ocupan más espacio que los enlazantes. La polaridad molecular depende de si se cancelan los dipolos de enlace.

- PCl_3 : P central, tres enlaces y un par libre; geometría piramidal trigonal. Los dipolos P–Cl no se cancelan: molécula polar.
- OF_2 : O central, dos enlaces y dos pares libres; geometría angular. Los dipolos O–F no se cancelan: polar.
- H_2CO : C central, dos enlaces C–H y un doble enlace C=O; geometría trigonal plana. El dipolo C=O no se compensa: polar.
- CH_3Cl : C con cuatro enlaces sencillos; geometría tetraédrica. Como el enlace C–Cl es distinto de los C–H, la simetría no cancela los dipolos: polar.

PCl_3 , OF_2 , H_2CO y CH_3Cl son polares

Problema 1 · Combustión del sulfuro de cinc

La entalpía de reacción se calcula con $\Delta H_r^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$:

$$\Delta H_r^\circ = 2(-349,3) + 2(-70,9) - 2(-184,1) = -472,2 \text{ kJ}$$

para la ecuación tal como está ajustada. El signo negativo indica que se libera calor; por cada mol de ZnS corresponden $-236,1 \text{ kJ}$.

$$n(\text{ZnS}) = \frac{17}{65,4 + 32} = 0,1745 \text{ mol}, \quad Q = (0,1745)(-236,1) = -41,2 \text{ kJ}.$$

Así, se desprenden $41,2 \text{ kJ}$, equivalentes a $41,2/4,184 = 9,85 \text{ kcal}$. El resultado impreso para ΔH_r° en el enunciado de referencia ($-70,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) no se obtiene de los datos; sí coincide aproximadamente su energía en kcal.

$$\Delta H_r^\circ = -472,2 \text{ kJ (ecuación);} \quad Q = -41,2 \text{ kJ (liberados)}$$

Cuestión 2 · Ácidos y bases

- a) **Falsa.** A igual concentración, el ácido débil se ioniza menos que uno fuerte y produce menor $[H_3O^+]$; su pH es mayor.
- b) **Verdadera.** La fuerza de un ácido y la de su base conjugada son inversas: un ácido fuerte tiene una base conjugada débil.
- c) **Verdadera.** OH^- consume H_3O^+ ; al disminuir un producto, el equilibrio $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ se desplaza a la derecha y aumenta la fracción disociada.
- d) **Falsa.** Los reactivos se neutralizan mol a mol y queda NH_4Cl . El ion NH_4^+ , ácido conjugado de la base débil NH_3 , se hidroliza y la disolución es ácida. $K_a(NH_4^+) = K_w/K_b = 5,56 \cdot 10^{-10}$; a 0,050 M, $[H_3O^+] \simeq \sqrt{K_a C} = 5,27 \cdot 10^{-6}$ M, luego $pH \simeq 5,28$.

a) F; b) V; c) V; d) F (pH $\approx$ 5,28)

Problema 2 · Descomposición de NH_4HS

Para $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, el sólido no aparece en K_p . Si parte solo del sólido, las dos presiones parciales son iguales, p , y $K_p = p^2$:

$$p = \sqrt{0,108} = 0,3286 \text{ atm}, \quad P_{\text{total}} = 2p = 0,657 \text{ atm}.$$

En el segundo recipiente, las presiones iniciales son $p_{NH_3} = nRT/V = 1,2218 \text{ atm}$ y $p_{H_2S} = 2,4436 \text{ atm}$. Al formarse sólido, se consumen cantidades iguales de ambos gases; por ello su diferencia de presiones permanece constante. Si la presión final de NH_3 es x , la de H_2S es $x + 1,2218$ y

$$x(x + 1,2218) = 0,108 \quad \Rightarrow \quad x = 0,0828 \text{ atm}.$$

Así, $P_{\text{total}} = x + (x + 1,2218) = 1,387 \text{ atm}$. El valor 0,658 atm que aparece junto al enunciado presupone presiones parciales iguales, pero no conserva la diferencia fijada por las cantidades iniciales.

$$P_{\text{total},1} = 0,657 \text{ atm}; \quad P_{\text{total},2} = 1,387 \text{ atm}$$

Cuestión 3 · Ley de velocidad

La ley dada es $v = k[NO][O_3]$. Como $[v] = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ y el producto de concentraciones tiene unidades $(\text{mol L}^{-1})^2$:

$$[k] = \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Con los datos iniciales,

$$k = \frac{6,6 \cdot 10^{-5}}{(1,0 \cdot 10^{-6})(3,0 \cdot 10^{-6})} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Al triplicar ambas concentraciones, la velocidad se multiplica por $3 \cdot 3 = 9$:

$$v' = 9(6,6 \cdot 10^{-5}) = 5,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

$$[k] = \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}; \quad k = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}; \quad v' = 5,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$