

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Enlace, reacciones redox y equilibrio

Cuestión 1 · Fórmula, geometría y polaridad

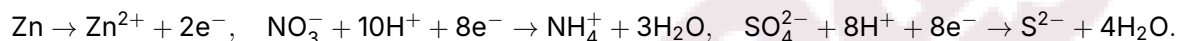
A, B y C son N ($Z = 7$), O ($Z = 8$) y Cl ($Z = 17$). El nitrógeno suele formar tres enlaces y el cloro uno, por lo que el compuesto A-C es NCl_3 . El oxígeno forma dos enlaces y el cloro uno; el compuesto B-C es Cl_2O .

- NCl_3 : el N central tiene tres enlaces y un par libre, así que la geometría es piramidal trigonal. Los dipolos no se cancelan y la molécula es polar.
- Cl_2O : el O central tiene dos enlaces y dos pares libres, por lo que la molécula es angular y polar.

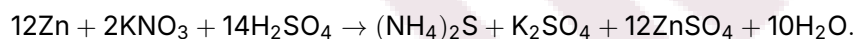
NCl_3 : <i>piramidal trigonal, polar</i> ; Cl_2O : <i>angular, polar</i>

Problema 1 · Reacción redox de cinc y nitrato

Identificamos los cambios de número de oxidación: Zn pasa de 0 a +2; el N del nitrato, de +5 a -3 en NH_4^+ ; y el S del sulfato, de +6 a -2 en S^{2-} . Las semirreacciones en medio ácido son:



Se requieren 24 electrones para reducir dos nitratos y un sulfato; por eso se oxidan 12 átomos de Zn. La ecuación molecular ajustada es



El nitrato y el sulfato actúan como oxidantes, y el Zn como reductor. La proporción $\text{Zn}:\text{KNO}_3$ es 6:1. Con $M(\text{KNO}_3) = 101,1 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n(\text{KNO}_3) = \frac{45,5}{101,1} = 0,450 \text{ mol}, \quad m(\text{Zn}) = 6(0,450)(65,4) = 176,6 \text{ g}.$$

La cifra de 117,72 g que acompaña al enunciado no respeta esta ecuación ajustada.



Cuestión 2 · Equilibrio de descomposición del hidrogenocarbonato

Los sólidos no aparecen en la expresión de K_p . Para $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, el lado derecho tiene dos moles gaseosos y el izquierdo ninguno.

- a) Reducir el volumen aumenta la presión y desplaza el equilibrio hacia el lado con menos moles de gas: a la izquierda. Disminuye la cantidad de Na_2CO_3 formada.
- b) Al extraer CO_2 y H_2O se retiran productos; el equilibrio se desplaza a la derecha y forma más Na_2CO_3 .
- c) La reacción directa es endotérmica ($\Delta H = +135 \text{ kJ}$); al calentar, se favorece el sentido endotérmico, hacia la derecha.
- d) Añadir más $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ no altera las presiones de equilibrio mientras ya haya sólido presente, así que no desplaza el equilibrio.

a) disminuye; b) aumenta; c) aumenta; d) no cambia la cantidad de equilibrio formada

Problema 2 · Disoluciones de ácido acetilsalicílico

La masa molar de $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ es 180 g mol^{-1} . Para un ácido monoprótico, $K_a = x^2/(C_0 - x)$, donde $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

a) El pH 3,0 da $x = 10^{-3} = 0,001 \text{ M}$. Despejamos la concentración formal:

$$C_0 = x + \frac{x^2}{K_a} = 0,001 + \frac{(0,001)^2}{3,24 \cdot 10^{-4}} = 0,004086 \text{ M}.$$

Los moles en el comprimido son $0,5/180 = 0,002778 \text{ mol}$, así que

$$V = \frac{n}{C_0} = \frac{0,002778}{0,004086} = 0,680 \text{ L} = 680 \text{ mL}.$$

b) Al disolver 0,5 g en 200 mL, $C_0 = 0,002778/0,200 = 0,01389 \text{ M}$. Resolviendo la ecuación de equilibrio:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 1,965 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = 2,71.$$

$$V \simeq 680 \text{ mL}; \quad \text{pH}_{200 \text{ mL}} \simeq 2,71$$

Cuestión 3 · Ley de velocidad

El orden global es $1 + 2 = 3$, así que $v = k[\text{A}][\text{B}]^2$. Al avanzar la reacción, se consumen A y B; sus concentraciones disminuyen y la velocidad también.

$$k = \frac{v}{[\text{A}][\text{B}]^2} = \frac{0,00125}{(0,1)(0,2)^2} = 0,3125 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

El resultado impreso (0,0313) es diez veces menor que el que se obtiene al sustituir los datos de concentración y velocidad.

$$v = k[\text{A}][\text{B}]^2; \quad k = 0,3125 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Opción B · Configuración electrónica, ácido-base y equilibrio

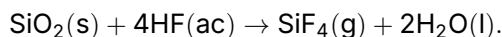
Cuestión 1 · Configuraciones y tendencias periódicas

- Ca^{2+} tiene 18 electrones: configuración [Ar]. Cl neutro tiene 17 electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Se^{2-} tiene 36 electrones: configuración [Kr].
- **b1) Falsa.** La energía de ionización del Cl es mayor que la del Se; Cl está más arriba y a la derecha en la tabla periódica.
- **b2) Falsa.** El radio del Ca, que se encuentra en el cuarto periodo, es mayor que el del Cl, del tercer periodo.

$$\text{Ca}^{2+} : [\text{Ar}]; \quad \text{Cl} : [\text{Ne}]3s^2 3p^5; \quad \text{Se}^{2-} : [\text{Kr}]; \quad \text{b1) F; b2) F}$$

Problema 1 · Ataque del HF al dióxido de silicio

Ajustamos la reacción conservando Si, O, H y F:



Los moles iniciales son $n(\text{HF}) = 0,150(0,125) = 0,01875$ mol y $n(\text{SiO}_2) = 1,05/60,1 = 0,01747$ mol. Para consumir todo el SiO_2 se necesitarían $4(0,01747) = 0,0699$ mol HF; por tanto, HF es el reactivo limitante.

$$\xi = \frac{0,01875}{4} = 0,0046875 \text{ mol SiO}_2 \text{ consumido.}$$

Quedan $0,01747 - 0,0046875 = 0,01278$ mol de SiO_2 , que corresponden a $0,01278(60,1) = 0,768$ g. No queda HF. La proporción $\text{SiO}_2:\text{SiF}_4$ es 1:1, así que

$$m(\text{SiF}_4) = 0,0046875(28,1 + 4 \cdot 19) = 0,488 \text{ g.}$$

$$m_{\text{restante}}(\text{HF}) = 0; \quad m_{\text{restante}}(\text{SiO}_2) = 0,768 \text{ g}; \quad m(\text{SiF}_4) = 0,488 \text{ g}$$

Cuestión 2 · Hidrólisis de sales y efecto del ion común

- KCN da disolución básica: CN^- es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza formando OH^- .
- NaNO_2 también da disolución básica: NO_2^- es la base conjugada del ácido débil HNO_2 .
- NH_4Cl da disolución ácida: NH_4^+ es el ácido conjugado de NH_3 , una base débil; Cl^- no se hidroliza apreciablemente.
- KOH es una base fuerte y su disolución es básica.

Al mezclar volúmenes iguales de NH_4Cl y KOH de la misma concentración, hay cantidades iguales de NH_4^+ y OH^- . La reacción $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ deja NH_3 en disolución, que es una base débil; por ello, la mezcla resulta básica. Añadir una pequeña cantidad de NH_3 a NH_4Cl aumenta un producto del equilibrio $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$, lo desplaza a la izquierda y eleva el pH.

KCN: básica; NaNO_2 : básica; NH_4Cl : ácida; KOH: básica; al añadir NH_3 , sube el pH

Problema 2 · Equilibrio entre yodo e hidrógeno

Para $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, $\Delta n_{\text{gas}} = 0$, de modo que el total de moles se mantiene en 1,00 mol. Si x mol de I_2 reaccionan, quedan $0,5 - x$ mol de I_2 y H_2 , y se forman $2x$ mol de HI. La presión total da $RT/V = 1,5 \text{ atm mol}^{-1}$:

$$p_{\text{HI}} = 3x, \quad p_{\text{I}_2} = p_{\text{H}_2} = 1,5(0,5 - x).$$

Aplicamos $K_p = p_{\text{HI}}^2 / (p_{\text{I}_2} p_{\text{H}_2}) = 54,7$:

$$54,7 = \left(\frac{2x}{0,5 - x} \right)^2 \implies x = 0,3936 \text{ mol.}$$

Por tanto,

$$p_{\text{HI}} = 1,181 \text{ atm}, \quad p_{\text{I}_2} = p_{\text{H}_2} = 0,160 \text{ atm.}$$

La fracción másica de yodo reaccionado es $x/0,5$; como se consume la misma masa molar de I_2 por cada mol, el porcentaje es $100(0,3936/0,5) = 78,7\%$.

$$p_{\text{HI}} \simeq 1,181 \text{ atm}; \quad p_{\text{I}_2} = p_{\text{H}_2} \simeq 0,160 \text{ atm}; \quad \% \text{I}_2 \text{ reaccionado} \simeq 78,7\%$$

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas del eteno

1. Hidrogenación: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$. Eteno + hidrógeno producen etano.
2. Adición de HCl: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Se obtiene cloroetano.
3. Hidratación: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Se obtiene etanol.
4. Adición de cloro: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Se obtiene 1,2-dicloroetano.
5. Polimerización: $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. El monómero eteno forma polietileno.