

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, ácido-base y equilibrio

Cuestión 1 · Configuración, iones y polaridad

a) El nitrógeno tiene $Z = 7$, así que su configuración es $1s^2 2s^2 2p^3$. En los orbitales s , $m_l = 0$ para los cuatro electrones de $1s$ y $2s$. Por la regla de Hund, los tres electrones $2p$ ocupan orbitales con $m_l = -1, 0, 1$, y uno tiene $m_l = 0$. En total hay cinco electrones con ese número cuántico: dos en $1s$, dos en $2s$ y uno en $2p$ con $m_l = 0$.

b) El cloro ($Z = 17$) gana un electrón y forma Cl^- ; el potasio ($Z = 19$) pierde uno y forma K^+ ; el bromo ($Z = 35$) gana uno y forma Br^- . Cl^- y K^+ son isoelectrónicos, pero el potasio tiene mayor carga nuclear y atrae más a los mismos 18 electrones. Por eso, K^+ tiene el menor radio; Br^- , con electrones en un nivel principal superior, es el mayor.

c) El compuesto binario es amoníaco, NH_3 . Tiene geometría piramidal trigonal y un par libre en el N, por lo que los dipolos N-H no se cancelan: la molécula es polar. Entre sus moléculas actúan fuerzas de dispersión de London, interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno, pues los H están enlazados al N.

Problema 1 · Cálculo de pOH

Usamos $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$. Para los ácidos y bases débiles planteamos su equilibrio y resolvemos la concentración x de iones producidos.

a) **Ácido acético.** Para $C = 0,20 \text{ M}$ y $\text{p}K_a = 5$, $K_a = 10^{-5}$. Si $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$,

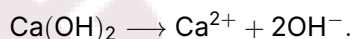
$$K_a = \frac{x^2}{C - x}, \quad x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

La raíz positiva es $x = 1,409 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Así,

$$\text{pH} = -\log x = 2,851, \quad \text{pOH} = 14 - 2,851 = 11,149.$$

El valor orientativo impreso 10,7 no concuerda con $C = 0,20 \text{ M}$ y $\text{p}K_a = 5$.

b) **Hidróxido de calcio.** Es una base fuerte y se disocia según



Por tanto, $[\text{OH}^-] = 2(0,20) = 0,40 \text{ M}$, y

$$\text{pOH} = -\log(0,40) = 0,398.$$

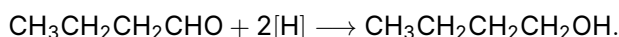
c) **Amoníaco.** Con $K_b = 10^{-5}$, sea $x = [\text{OH}^-]$ en el equilibrio $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Se obtiene la misma ecuación cuadrática que en el apartado a):

$$K_b = \frac{x^2}{0,20 - x}, \quad x = 1,409 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pOH} = -\log x = 2,851.$$

El valor orientativo 3,3 tampoco coincide con los datos indicados.

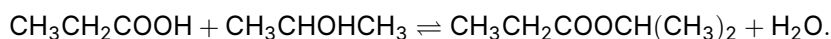
Cuestión 2 · Reacciones orgánicas

a) La reducción de un aldehído produce un alcohol primario:



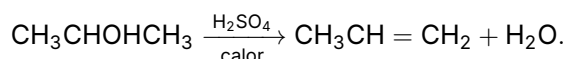
Butanal se transforma en butan-1-ol; es una reducción.

b) Ácido propanoico y propan-2-ol se esterifican en equilibrio:



Se forman propanoato de propan-2-ilo y agua.

c) La deshidratación ácida de un alcohol secundario es una eliminación:



Se obtiene propeno.

d) La adición de HBr al propeno sigue la regla de Markovnikov: predomina el producto con Br unido al carbono más sustituido.



El producto mayoritario es 2-bromopropano.

Problema 2 · Equilibrio gaseoso

Al reaccionar el 60% de los 0,5 mol iniciales de A_2 , el avance es $x = 0,30$ mol. Para $\text{A}_2 + 2\text{B}_2 \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}_4$, en el equilibrio hay 0,20 mol de A_2 , 0,40 mol de B_2 y 0,30 mol de A_2B_4 . En 2 L:

$$[\text{A}_2] = 0,10, \quad [\text{B}_2] = 0,20, \quad [\text{A}_2\text{B}_4] = 0,15 \quad \text{M}.$$

La constante de concentración es

$$K_c = \frac{[\text{A}_2\text{B}_4]}{[\text{A}_2][\text{B}_2]^2} = \frac{0,15}{(0,10)(0,20)^2} = 37,5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}.$$

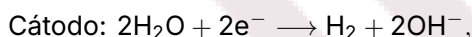
Como $\Delta n_g = 1 - 3 = -2$, se cumple $K_p = K_c(RT)^{-2}$. A $T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$:

$$K_p = \frac{37,5}{(0,082 \cdot 523)^2} = 2,04 \cdot 10^{-2}.$$

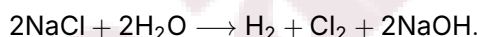
Para aumentar el rendimiento sin añadir reactivos, podemos aumentar la presión disminuyendo el volumen: el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos moles gaseosos, los productos (1 frente a 3). También podemos elevar la temperatura, porque la reacción directa es endotérmica ($\Delta H > 0$); el calor favorece el sentido que lo absorbe.

Problema 3 · Electrólisis de salmuera

En el cátodo el agua se reduce a hidrógeno, ya que su potencial de reducción ($-0,83 \text{ V}$) es mayor que el de Na^+/Na ($-2,71 \text{ V}$). En el ánodo se oxidan los iones cloruro:



Al sumar y añadir los iones sodio espectadores:



La carga total es $Q = It = (3000)(2 \cdot 3600) = 2,16 \cdot 10^7 \text{ C}$. Por la ley de Faraday,

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{2,16 \cdot 10^7}{96485} = 223,87 \text{ mol}.$$

b) Se requieren dos moles de electrones por mol de cloro:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = 111,93 \text{ mol}, \quad V = \frac{nRT}{P} = (111,93)(0,082)(298) = 2735 \text{ L}.$$

c) La ecuación global produce un mol de NaOH por mol de electrones transferidos:

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{e}^-) M(\text{NaOH}) = (223,87)(40,0) = 8,95 \cdot 10^3 \text{ g}.$$

Opción B · Enlace, cinética y cálculos

Cuestión 1 · Propiedades de sustancias

a) La etilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, y el sulfuro de hidrógeno, H_2S , pueden formar interacciones entre moléculas; sin embargo, el enlace de hidrógeno se da de forma apreciable en la etilamina porque contiene enlaces N-H. El H_2S no forma el enlace de hidrógeno característico de N, O o F.

b) El platino conduce en estado sólido por su enlace metálico. El cloruro de calcio conduce fundido o disuelto en agua, cuando sus iones pueden desplazarse; el sólido iónico no conduce. Las disoluciones acuosas de H_2S y etilamina conducen débilmente porque ambos se ionizan parcialmente. Diamante e I_2 no conducen.

c) El diamante y el platino son insolubles en agua; el yodo molecular es muy poco soluble. H_2S , la etilamina y CaCl_2 sí se disuelven.

d) El CaCl_2 tiene mayor temperatura de fusión que I_2 : vencer las atracciones electrostáticas de una red iónica requiere mucha más energía que separar moléculas unidas por fuerzas de London.

Cuestión 2 · Ley de velocidad

Triplicar $[A]$ triplica la velocidad, así que el orden respecto de A es 1. La velocidad no depende de B, cuyo orden es 0:

$$v = k[A]^1[B]^0 = k[A], \quad \text{orden total} = 1.$$

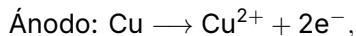
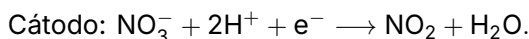
Para $A + 2B \rightarrow C$, las velocidades de cambio se relacionan por

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}.$$

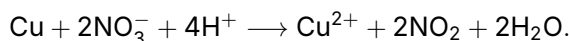
Por tanto, B desaparece a velocidad doble que A debido a su coeficiente estequiométrico 2. Si disminuye el volumen a temperatura constante, aumenta $[A]$; como $v = k[A]$, aumenta la velocidad.

Problema 1 · Valoración del mineral de cobre

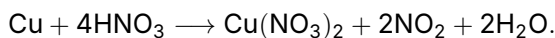
El cobre se oxida y el nitrato se reduce a dióxido de nitrógeno:



El Cu es el agente reductor y el nitrato, el agente oxidante. Multiplicamos la reducción por dos y sumamos:



En forma molecular:



Los 80 mL de ácido contienen $n = 0,59(0,080) = 0,0472$ mol de HNO_3 . La proporción es 4 mol de ácido por mol de Cu:

$$n(\text{Cu}) = \frac{0,0472}{4} = 0,0118 \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = (0,0118)(63,5) = 0,749 \text{ g}.$$

En una muestra de 1 g, la riqueza es

$$\% \text{Cu} = \frac{0,749}{1,00} \cdot 100 = 74,9\% \simeq 75\%.$$

Problema 2 · Preparación y neutralización de HCl

Los 2 mL de ácido comercial tienen una masa de disolución $m = \rho V = (1,18)(2) = 2,36$ g. La masa de HCl puro es $0,362(2,36) = 0,8543$ g, por lo que

$$n(\text{HCl}) = \frac{0,8543}{36,5} = 0,02340 \text{ mol}.$$

Al diluir hasta 250 mL:

$$C = \frac{0,02340}{0,250} = 0,0936 \text{ M}, \quad pH = -\log C = 1,03.$$

b) En 75 mL hay $0,0936(0,075) = 0,00702$ mol de HCl y $0,1(0,075) = 0,00750$ mol de NaOH. Tras neutralizar queda $4,76 \cdot 10^{-4}$ mol de OH^- en 0,150 L:

$$[\text{OH}^-] = 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad pH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 11,50.$$

c) Para neutralizar 10 mL de la disolución preparada se necesitan los mismos moles de base que de HCl:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{(0,0936)(0,010)}{0,1} = 9,36 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9,36 \text{ mL}.$$

Los valores impresos para los apartados b) y c) no son compatibles con los datos de concentración y volumen.

Cuestión 3 · Isomería y adición/eliminación

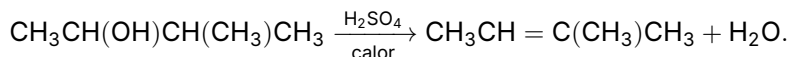
El segundo compuesto aparece impreso como $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$, que deja sin completar la valencia del carbono terminal. Lo interpretamos como $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$, coherente con un alqueno de fórmula C_5H_{10} . Así, los nombres son 2-metilbut-1-eno, 2-metilbut-2-eno y 3-metilbut-1-eno. Son isómeros estructurales; los dos primeros difieren en la posición del doble enlace, y el tercero en la posición de la ramificación.

b) El 3-metilbut-1-eno da el producto pedido por adición de HBr según Markovnikov:



El producto mayoritario es 2-bromo-3-metilbutano; se trata de una reacción de adición.

c) Al deshidratar 3-metilbutan-2-ol, la eliminación sigue la regla de Zaitsev y predomina el alqueno más sustituido:



El producto mayoritario es 2-metilbut-2-eno; la reacción es una eliminación.