

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Enlace, termoquímica y ácido-base

Cuestión 1 · Estructura de Lewis, geometría y polaridad

Usamos los electrones de valencia para construir las estructuras de Lewis y contamos las regiones electrónicas alrededor del átomo central para deducir la forma molecular.

- BBr_3 : B central con tres enlaces sencillos B-Br y sin pares libres; trigonal plana. Los tres dipolos se cancelan por simetría: apolar.
- H_2S : S central con dos enlaces y dos pares libres; angular. Los dipolos no se cancelan: polar.
- HCN : estructura $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, lineal; el dipolo resultante apunta hacia N, así que es polar.
- CBr_4 : C con cuatro enlaces sencillos; tetraédrica. Los cuatro enlaces equivalentes se cancelan por simetría: apolar.

BBr_3 : trigonal plana, apolar; H_2S : angular, polar; HCN : lineal, polar; CBr_4 : tetraédrica, apolar
--

Problema 2 · Combustión de la hidracina

Ajustamos primero la reacción: cada mol de N_2H_4 produce un mol de N_2 y dos de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, por lo que se forman tres moles gaseosos por mol de combustible.



La masa molar de N_2H_4 es 32 g mol^{-1} ; 640 g son 20 mol. El volumen se calcula con $PV = nRT$, usando $T = 923 \text{ K}$ y $P = 700/760 \text{ atm}$:

$$n_{\text{gas}} = 3(20) = 60 \text{ mol}, \quad V = \frac{(60)(0,082)(923)}{700/760} = 4,930 \cdot 10^3 \text{ L}.$$

La entalpía se obtiene restando las entalpías de formación de reactivos a las de productos. El O_2 y el N_2 tienen entalpía de formación nula:

$$\Delta H_r^\circ = 2(-241,8) - 95,4 = -579,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para 20 mol se liberan $20(579) = 11\,580 \text{ kJ}$.

$V_{\text{gases}} \simeq 4,930 \cdot 10^3 \text{ L}; \quad Q = -11\,580 \text{ kJ}$

Cuestión 3 · Entropía y espontaneidad

La condición de espontaneidad a temperatura y presión constantes es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

- **a) No necesariamente.** Con $\Delta S > 0$, también puede ser espontánea una reacción con $\Delta H > 0$ si $T\Delta S > \Delta H$.
- **b)** Para una reacción endotérmica, $\Delta H > 0$, se requiere $\Delta S > 0$ y una temperatura suficientemente alta para que $T\Delta S > \Delta H$.
- **c)** Un catalizador reduce la energía de activación de las rutas directa e inversa; no cambia los estados inicial y final, por lo que no modifica ΔH .
- **d)** Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, subir la temperatura hace más negativo el término $-T\Delta S$. Así, favorece la espontaneidad y la reacción es espontánea cuando $T > \Delta H/\Delta S$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0; \quad \text{con } \Delta H > 0, \Delta S > 0, \text{ la espontaneidad se favorece al subir } T$$

Problema 4 · Disociación del ácido fórmico

Para $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, si la fracción disociada es α , en equilibrio $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C_0\alpha$ y $[\text{HA}] = C_0(1 - \alpha)$. Por tanto,

$$K_a = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{(0,010)(0,125)^2}{0,875} = 1,79 \cdot 10^{-4}.$$

Para la disolución 0,025 M, llamamos $x = [\text{H}^+]$ y resolvemos $K_a = x^2/(0,025 - x)$:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a(0,025)}}{2} = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = -\log x = 2,69.$$

$$K_a \simeq 1,79 \cdot 10^{-4}; \quad \text{pH} \simeq 2,69$$

Cuestión 5 · Formulación y nomenclatura

1) **Formulación:** sulfato de plata, Ag_2SO_4 ; nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; óxido de plomo(IV), PbO_2 ; etil metil éter, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$; tripropilamina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$.

2) **Nomenclatura:** HClO_4 , ácido perclórico; $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hidróxido de hierro(III); K_2O , óxido de potasio.

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl}$ es 1,3-dicloroprop-1-eno: se numera desde el extremo que da al doble enlace el localizador menor. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ es propanal.

Opción B · Estructura atómica, estequiometría y equilibrio

Cuestión 1 · Iones y propiedades periódicas

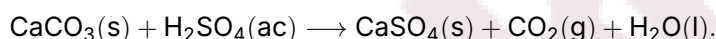
A, B, C y D corresponden a F ($Z = 9$), Ne (10), Ca (20) y Br (35).

- F capta un electrón y forma F^- , con configuración de Ne. Ne ya es un gas noble y no suele formar un ion estable. Ca pierde dos electrones y forma Ca^{2+} , con configuración de Ar.
- La energía de ionización aumenta al subir en un grupo y, en general, hacia la derecha en un periodo. Entre F, Ne y Br, el orden creciente es $\text{Br} < \text{F} < \text{Ne}$.
- El Ca tiene el mayor radio atómico de los cuatro, pues está en el cuarto periodo y más a la izquierda que Br; los átomos F y Ne pertenecen al segundo periodo.
- Un compuesto iónico posible es CaF_2 , formado por Ca^{2+} y dos F^- .

$$\text{Br} < \text{F} < \text{Ne} (E_i); \quad r_{\text{mayor}} : \text{Ca}; \quad \text{CaF}_2$$

Problema 2 · Reacción de la calcita

La muestra contiene $15(0,98) = 14,7$ g de CaCO_3 . La ecuación está ajustada 1:1:



Con $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$, hay $14,7/100 = 0,147$ mol de calcita; se necesitan los mismos moles de H_2SO_4 . La masa de ácido puro es $0,147(98) = 14,406$ g. Si la disolución es 96

$$m_{\text{disolución}} = \frac{14,406}{0,96} = 15,006 \text{ g}.$$

Usando $V = m/\rho$:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{15,006}{1,84} = 8,16 \text{ mL}.$$

La proporción $\text{CaCO}_3:\text{CaSO}_4$ también es 1:1 y $M(\text{CaSO}_4) = 136 \text{ g mol}^{-1}$:

$$m(\text{CaSO}_4) = (0,147)(136) = 19,99 \text{ g}.$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \simeq 8,16 \text{ mL}; \quad m(\text{CaSO}_4) \simeq 20,0 \text{ g}$$

Cuestión 3 · Carácter ácido o básico de mezclas

Como los volúmenes y las concentraciones de partida son iguales, en cada caso comparamos las cantidades de ácido y base que reaccionan.

- **a)** HCl y NaOH fuertes se neutralizan en cantidades iguales. Queda NaCl: disolución neutra.
- **b)** CH₃COOH y NaOH reaccionan mol a mol. En equivalencia queda acetato de sodio; CH₃COO⁻ es la base conjugada de un ácido débil y produce OH⁻ por hidrólisis: disolución básica.
- **c)** NaCl es una sal neutra y NaOH es una base fuerte; la mezcla es básica.
- **d)** HCl y NH₃ reaccionan mol a mol y forman NH₄Cl. NH₄⁺ es el ácido conjugado de una base débil y se hidroliza: disolución ácida.

a) neutra; b) básica; c) básica; d) ácida

Problema 4 · Equilibrio entre H₂ y CO₂

Sea x el avance en moles de $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Como $\Delta n_{\text{gas}} = 0$, el total en equilibrio coincide con el inicial. La presión permite hallar el total:

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(4,25)(1)}{(0,082)(2000)} = 0,02591 \text{ mol.}$$

Inicialmente se introdujeron 0,012 mol de CO₂, luego $n_0(\text{H}_2) = 0,02591 - 0,012 = 0,01391$ mol. En el equilibrio los moles son $0,01391 - x$, $0,012 - x$, x y x . Al estar todos en el mismo recipiente de 1 L, el cociente puede escribirse directamente con los moles:

$$K_c = \frac{x^2}{(0,01391 - x)(0,012 - x)} = 4,4.$$

La raíz físicamente válida es $x = 0,00870$ mol; la otra raíz no respeta las cantidades iniciales. Así,

$$n(\text{H}_2) = 0,00521, \quad n(\text{CO}_2) = 0,00330, \quad n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,00870 \text{ mol.}$$

$$n_0(\text{H}_2) = 0,0139 \text{ mol}; \quad n_{\text{eq}}(\text{H}_2) = 0,00521, \quad n_{\text{eq}}(\text{CO}_2) = 0,00330, \quad n_{\text{eq}}(\text{CO}) = n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,00870 \text{ mol}$$

Cuestión 5 · Velocidad y orden de reacción

- **a) Falsa.** Para $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$, la relación es $-d[\text{A}]/dt = -(1/2)d[\text{B}]/dt$; B desaparece al doble de velocidad que A.
- **b) Verdadera.** La velocidad es variación de concentración por tiempo; sus unidades pueden ser mol L⁻¹ s⁻¹.
- **c) Falsa.** Los órdenes se determinan experimentalmente y no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos.
- **d) Falsa.** A temperatura fija, la constante k no depende de las concentraciones; estas afectan a la velocidad según la ley cinética.

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