

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Enlace, estequiometría y redox

Cuestión 1 · Estructuras, geometría y polaridad

La geometría se deduce del número de regiones electrónicas y la polaridad de la simetría molecular.

- BF_3 : B central con tres enlaces sencillos y sin pares libres; trigonal plana y apolar.
- BF_4^- : B central con cuatro enlaces sencillos (carga formal -1 en B); tetraédrica. La simetría cancela los dipolos de enlace.
- F_2O : O central con dos enlaces y dos pares libres; angular y polar.
- F_2CO : estructura $\text{F}-\text{C}(=\text{O})-\text{F}$; el C tiene tres regiones enlazantes, por lo que es trigonal plana. Los dipolos no se cancelan y la molécula es polar.

La diferencia de electronegatividad es mayor en B-F que en O-F; por ello, el enlace F-B es más polar que F-O.

BF_3 : trigonal plana, apolar; BF_4^- : tetraédrica; F_2O : angular, polar

F_2CO : trigonal plana y polar; el enlace B-F es más polar que O-F

Problema 1 · Síntesis de carburo de silicio

La reacción ajustada es $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$. La proporción $\text{SiO}_2:\text{SiC}$ es 1:1 y sus masas molares son 60 y 40 g mol⁻¹. **a)** La muestra aporta $4,5(0,97) = 4,365$ g de SiO_2 :

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{4,365}{60} = 0,07275 \text{ mol}, \quad m(\text{SiC}) = 0,07275(40) = 2,91 \text{ g}.$$

b) Para 10 g de SiO_2 hay $10/60 = 0,1667$ mol; se requieren $3(0,1667) = 0,500$ mol de C, es decir, 6,00 g. Como se disponen de 15 g, el SiO_2 es limitante:

$$m(\text{SiC}) = 0,1667(40) = 6,67 \text{ g}, \quad m(\text{C})_{\text{sobran}} = 15 - 6 = 9,00 \text{ g}.$$

No queda SiO_2 . El valor publicado de carbono sobrante (8,88 g) no se obtiene con los pesos atómicos dados.

a) $m(\text{SiC}) = 2,91 \text{ g}$; **b)** $m(\text{SiC}) = 6,67 \text{ g}$, $m(\text{C})_{\text{sobra}} = 9,00 \text{ g}$

Cuestión 2 · Poder oxidante y reductor

La especie oxidante más fuerte es la forma oxidada del par con mayor potencial de reducción; la especie reductora más fuerte es la forma reducida del par con menor potencial.

Oxidante más fuerte: Cl_2 ($E^\circ = 1,36 \text{ V}$); reductor más fuerte: V(s) ($E^\circ = -1,18 \text{ V}$).

El Pb(s) se oxida a Pb^{2+} (par $E^\circ = -0,126 \text{ V}$). Reducirá a las especies cuyo potencial de reducción sea mayor: Cl_2 y I_2 . Para ambas, $E^\circ_{\text{pila}} > 0$.

Oxidación: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$,

Reducción: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$,

Global: $\text{Pb} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, $\text{Pb} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$.

Cl_2 es el oxidante más fuerte; V(s) , el reductor más fuerte; Pb reduce Cl_2 e I_2

Problema 2 · pH y dilución

El HNO_3 es un ácido fuerte, por lo que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,020 \text{ M}$ y

$$\text{pH}(\text{HNO}_3) = -\log(0,020) = 1,70.$$

Para el ácido fórmico, sea $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Con $K_a = x^2/(C_0 - x)$ y $C_0 = 0,050 \text{ M}$:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 2,911 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = 2,54.$$

Para igualar los pH, diluimos el HNO_3 (diluir el ácido fórmico elevaría aún más su pH). Sus moles permanecen constantes: $n = (0,020)(0,020) = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. El volumen total necesario es

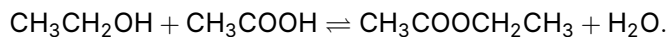
$$V_{\text{final}} = \frac{n}{2,911 \cdot 10^{-3}} = 0,1374 \text{ L}.$$

Como había 20 mL, se añaden $137,4 - 20 = 117,4 \text{ mL}$ de agua.

$\text{pH}(\text{HNO}_3) = 1,70$; $\text{pH}(\text{HCOOH}) = 2,54$; $V_{\text{agua a HNO}_3} \simeq 117,4 \text{ mL}$

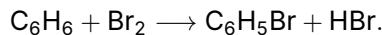
Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

1. Hidrogenación del propeno: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. Es una adición; se forma propano.
2. Deshidratación del 2-propanol: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Se forma propeno y agua.
3. Esterificación del etanol con ácido etanoico:



Se forman etanoato de etilo y agua.

4. Bromación del benceno:



Es una sustitución aromática; se forman bromobenceno y HBr.

5. Combustión completa: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Propano y oxígeno producen dióxido de carbono y agua.

Opción B · Configuración electrónica y reacciones

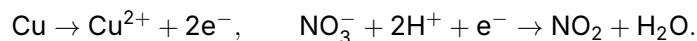
Cuestión 1 · Configuraciones y tendencias periódicas

- S^- (17 electrones): $[\text{Ne}]3s^23p^5$.
- Cl (17 electrones): $[\text{Ne}]3s^23p^5$.
- Ca^+ (19 electrones): $[\text{Ar}]4s^1$.
- Fe (26 electrones): $[\text{Ar}]3d^64s^2$.
- **b.1) Falsa.** La energía de ionización aumenta hacia la derecha en un periodo; el Cl tiene mayor primera energía de ionización que el S.
- **b.2) Falsa.** El Ca está en un periodo posterior y más a la izquierda que el Cl, por lo que su radio es mayor.

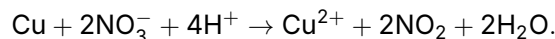
b.1) F; b.2) F

Problema 1 · Cobre y ácido nítrico concentrado

El cobre se oxida a Cu^{2+} y el nitrato se reduce a NO_2 . Las semirreacciones en medio ácido son



Multiplicamos la reducción por dos y sumamos:



Al pasar a la forma molecular:



La disolución de ácido tiene masa $50(1,41) = 70,5$ g y contiene $70,5(0,69) = 48,645$ g de HNO_3 . Esto equivale a $48,645/63 = 0,7721$ mol. Como la proporción $\text{HNO}_3:\text{Cu}$ es 4:1:

$$n(\text{Cu}) = \frac{0,7721}{4} = 0,1930 \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 0,1930(63,5) = 12,26 \text{ g}.$$

El resultado impreso de 18,39 g excede la cantidad que permite el HNO_3 disponible.



Cuestión 2 · Desplazamiento de equilibrio

Para $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, $\Delta H^\circ = +41$ kJ y hay dos moles gaseosos a cada lado.

- a) Añadir CO_2 favorece la reacción directa, que lo consume; disminuye $[\text{H}_2]$.
- b) Al ser endotérmica la reacción directa, subir la temperatura desplaza el equilibrio a la derecha y disminuye $[\text{H}_2]$.
- c) La compresión no desplaza el equilibrio porque $\Delta n_{\text{gas}} = 0$. La concentración de H_2 sí aumenta directamente al disminuir el volumen, aunque no cambie la composición molar de equilibrio.
- d) Duplicar simultáneamente $[\text{CO}_2]$ y $[\text{H}_2\text{O}]$ deja inalterado el cociente $Q = [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]/([\text{H}_2][\text{CO}_2])$; no hay desplazamiento ni cambio de $[\text{H}_2]$.

a) disminuye; b) disminuye; c) aumenta al comprimir (sin desplazamiento); d) no cambia

Problema 2 · Disociación del yodo

Sea $\alpha = 0,15$ el grado de disociación de $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$. De 1 mol inicial quedan 0,85 mol de I_2 y se forman 0,30 mol de I . En 10 L:

$$[I_2] = 0,085 \text{ M}, \quad [I] = 0,030 \text{ M}.$$

Las constantes se calculan a partir de estas concentraciones:

$$K_c = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{(0,030)^2}{0,085} = 1,059 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 1$, $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, con $T = 1473 \text{ K}$:

$$K_p = (1,059 \cdot 10^{-2})(0,082)(1473) = 1,279 \text{ atm}.$$

Para las presiones parciales, usamos $p_i = n_i RT/V$:

$$p(I_2) = 0,85 \frac{(0,082)(1473)}{10} = 10,27 \text{ atm}, \quad p(I) = 0,30 \frac{(0,082)(1473)}{10} = 3,62 \text{ atm}.$$

Las presiones parciales coinciden con las publicadas; las constantes impresas son diez veces menores que las que corresponden a esas presiones.

$$K_c = 1,059 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad K_p = 1,279 \text{ atm}; \quad p_{I_2} = 10,27, \quad p_I = 3,62 \text{ atm}$$

Cuestión 3 · Ley de velocidad y temperatura

Si al duplicar $[A]$ la velocidad se cuadruplica, el orden respecto de A es 2. Si dividir $[B]$ entre dos no modifica la velocidad, el orden en B es 0. Por tanto, $v = k[A]^2$.

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{(0,2)^2} = 0,090 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Al avanzar la reacción disminuye $[A]$ y, como v depende de $[A]^2$, disminuye la velocidad. Al aumentar la temperatura crece la constante k (ecuación de Arrhenius), por lo que la velocidad aumenta.

$$v = k[A]^2; \quad k = 0,090 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; \quad v \text{ disminuye al avanzar y aumenta al calentar}$$