

Enunciado de la Pregunta 1

Se están desarrollando nuevos combustibles para automóviles basados en compuestos orgánicos sencillos, con el objetivo de encontrar uno que libere una cantidad considerable de energía durante la combustión, pero que también sea respetuoso con el medio ambiente, es decir, que produzca la menor cantidad de CO_2 por mol de combustible quemado. Suponga que ha sido contratado como asesor químico para evaluar distintas alternativas de combustibles. Se le presentan dos posibles compuestos: etano (C_2H_6) y metanol (CH_3OH), y se sabe que, en el caso del etano, solo puede aprovecharse eficazmente el 75,0 % de la energía liberada en su combustión.

a) (1 punto) Escriba ajustadas las reacciones de combustión del etano y del metanol. A partir de los datos de energía de enlace se puede estimar el calor de combustión, asumiendo que ambas reacciones transcurren en fase gaseosa. Calcule el valor aproximado de la entalpía estándar de combustión (ΔH_c°) para cada combustible.

b) (1 punto) Elija cuál de los dos combustibles resulta más adecuado, primero desde el punto de vista energético (mayor energía liberada por mol de combustible quemado), y después desde el punto de vista ecológico (respetuoso con el medio ambiente), justificando la decisión a partir de los cálculos realizados en el apartado a).

Enlace	C-H	C-C	C-O	O-H	O=O	C=O
Energía ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	412	348	358	463	498	799

Estrategia de resolución: Escribiremos las reacciones de combustión ajustadas a 1 mol de combustible. Calcularemos la entalpía rompiendo todos los enlaces de los reactivos (energía absorbida) y restando los enlaces formados en los productos (energía liberada). Para decidir el mejor combustible, aplicaremos el rendimiento del 75% a la energía del etano y compararemos los kJ útiles. Ecológicamente, veremos cuántos moles de CO_2 se liberan por cada mol de combustible.

Criterios de corrección habituales: En las entalpías de enlace, el error que tumba el ejercicio es olvidar multiplicar la energía del enlace por el número estequiométrico y por el número de veces que ese enlace aparece en la molécula. Por ejemplo, en el CO_2 , hay DOS dobles enlaces $\text{C}=\text{O}$ por cada molécula.

💡 Solución Paso a Paso de la Pregunta 1

Apartado a): Ecuaciones y Entalpías de Combustión

Combustión del Etano: $\text{C}_2\text{H}_6(g) + 7/2 \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$

Cálculo de la entalpía ($\Delta H = \Sigma \text{Enlaces Rotos} - \Sigma \text{Enlaces Formados}$): Enlaces rotos: 1 de C-C (348) + 6 de C-H ($6 \cdot 412$) + 3,5 de O=O ($3,5 \cdot 498$) = 4563 kJ. Enlaces formados: 4 de C=O (2 moléculas $\cdot$ 2 enlaces $\cdot$ 799) + 6 de O-H (3 moléculas $\cdot$ 2 enlaces $\cdot$ 463) = 5974 kJ. $\Delta H_c(\text{etano}) = 4563 - 5974 = -1411 \text{ kJ/mol}$.

Combustión del Metanol: $\text{CH}_3\text{OH}(g) + 3/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$

Cálculo de entalpía: Enlaces rotos: 3 de C-H ($3 \cdot 412$) + 1 de C-O (358) + 1 de O-H (463) + 1,5 de O=O ($1,5 \cdot 498$) = 2804 kJ. Enlaces formados: 2 de C=O ($2 \cdot 799$) + 4 de O-H (2 moléculas $\cdot$ 2 enlaces $\cdot$ 463) = 3450 kJ. $\Delta H_c(\text{metanol}) = 2804 - 3450 = -646 \text{ kJ/mol}$.

Apartado b): Elección del combustible

Punto de vista Energético: Para el etano, se aprovecha el 75%: Energía útil = $1411 \cdot 0,75 = 1058 \text{ kJ}$ liberados por mol. Para el metanol, asumimos un 100% de eficacia: Energía útil = 646 kJ liberados por mol. El **etano es más adecuado energéticamente** porque libera una cantidad de energía útil considerablemente mayor por cada mol quemado.

Punto de vista Ecológico: Según la estequiometría, 1 mol de etano emite 2 moles de CO_2 . Sin embargo, 1 mol de metanol emite solamente 1 mol de CO_2 . Por tanto, el **metanol es más adecuado ecológicamente** ya que produce la mitad de dióxido de carbono por mol de combustible quemado (cumpliendo el requisito del enunciado).

Enunciado de la Pregunta 2A

Un laboratorio químico estudia los elementos metálicos litio, sodio y potasio con el fin de evaluar sus propiedades. **a) (1 punto)** Para cada metal, escriba la configuración electrónica en el estado fundamental e indique los números cuánticos correspondientes a su electrón más externo. **b) (1 punto)** Se hace incidir un haz de luz monocromática cuyos fotones poseen una energía de 2,5 eV sobre cada uno de los elementos metálicos del enunciado: i) Explique en qué consiste el efecto fotoeléctrico. ii) Justifique cuáles de estos metales producirán efecto fotoeléctrico al ser irradiados con dicha luz, teniendo en cuenta los valores de energía mínima de extracción del electrón, E_0 . *Datos. E_0 (eV): K = 2,3; Li = 2,7; Na = 2,9.*

Estrategia de resolución: Identificaremos que todos pertenecen a los alcalinos (grupo 1), por lo que su capa externa será ns^1 . Deduiremos sus periodos (Li=2, Na=3, K=4) para los números cuánticos. Para el efecto fotoeléctrico, compararemos la energía del fotón incidente con el trabajo de extracción de cada metal; solo habrá emisión si la energía del fotón supera esa barrera.

Criterios de corrección habituales: Para los números cuánticos del electrón s^1 , recordad que el espín magnético (m_s) puede valer tanto $+1/2$ como $-1/2$.

Solución Paso a Paso de la Pregunta 2A

Apartado a): Configuraciones y números cuánticos

Los tres elementos son alcalinos (grupo 1). **Litio (Z=3):** $1s^2 2s^1$. Su electrón más externo está en 2s. Números cuánticos (n, l, m_l, m_s): **(2, 0, 0, +1/2)**. **Sodio (Z=11):** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Su electrón más externo está en 3s. Números cuánticos: **(3, 0, 0, +1/2)**. **Potasio (Z=19):** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Su electrón más externo está en 4s. Números cuánticos: **(4, 0, 0, +1/2)**. (Nota: el valor de m_s también podría ser $-1/2$ en los tres casos).

Apartado b): Efecto Fotoeléctrico

i) Explicación: El efecto fotoeléctrico es el fenómeno de emisión de electrones desde la superficie de un metal cuando se ilumina con radiación electromagnética (luz) de una frecuencia adecuada. Según el modelo corpuscular de Einstein, la energía de los fotones incidentes debe superar un umbral mínimo que mantiene al electrón unido al metal (el trabajo de extracción, E_0).

ii) Justificación: La energía del fotón incidente es $E = 2,5$ eV. Para que haya efecto fotoeléctrico se debe cumplir que $E > E_0$. Para el **Potasio (K):** $2,5 \text{ eV} > 2,3 \text{ eV}$. **SÍ** produce efecto fotoeléctrico. (La energía

sobranse se transforma en energía cinética del electrón emitido). Para el **Litio (Li)**: $2,5 \text{ eV} < 2,7 \text{ eV}$. **NO** produce efecto fotoeléctrico. Para el **Sodio (Na)**: $2,5 \text{ eV} < 2,9 \text{ eV}$. **NO** produce efecto fotoeléctrico.

Enunciado de la Pregunta 2B

Considere las sustancias: BaF_2 , BF_3 y CH_3OH . **a) (1 punto)** Escriba la estructura de Lewis de las moléculas BF_3 y CH_3OH , e indique la hibridación de los átomos de B y C. **b) (1 punto)** Ordene las sustancias BaF_2 , BF_3 y CH_3OH de mayor a menor temperatura de fusión. Justifique el orden establecido explicando el tipo de enlace y las interacciones intermoleculares presentes.

Estrategia de resolución: Construiremos Lewis contando electrones de valencia (¡el Boro no cumple el octeto, hace excepciones por defecto!). Con los dominios veremos si son sp^2 o sp^3 . Para la temperatura de fusión, el compuesto iónico (BaF_2) ganará por goleada. Entre los covalentes, el metanol tiene puentes de hidrógeno, por lo que será más difícil de fundir que el apolar BF_3 .

Criterios de corrección habituales: En la estructura de Lewis del trifluoruro de boro, muchísimos alumnos fallan al olvidar pintar los 3 pares de electrones libres alrededor de cada átomo de Flúor. ¡Los halógenos periféricos sí deben cumplir el octeto!

Solución Paso a Paso de la Pregunta 2B

Apartado a): Estructuras de Lewis e hibridación

BF_3 (Trifluoruro de boro): El Boro es el átomo central y forma 3 enlaces simples, uno con cada Flúor. A los flúor les rodean 3 pares de electrones libres. (El Boro es una excepción por defecto y se queda estable con 6 electrones, sin pares libres). Al tener 3 dominios electrónicos enlazantes, la hibridación del átomo de Boro es sp^2 (geometría plana trigonal).

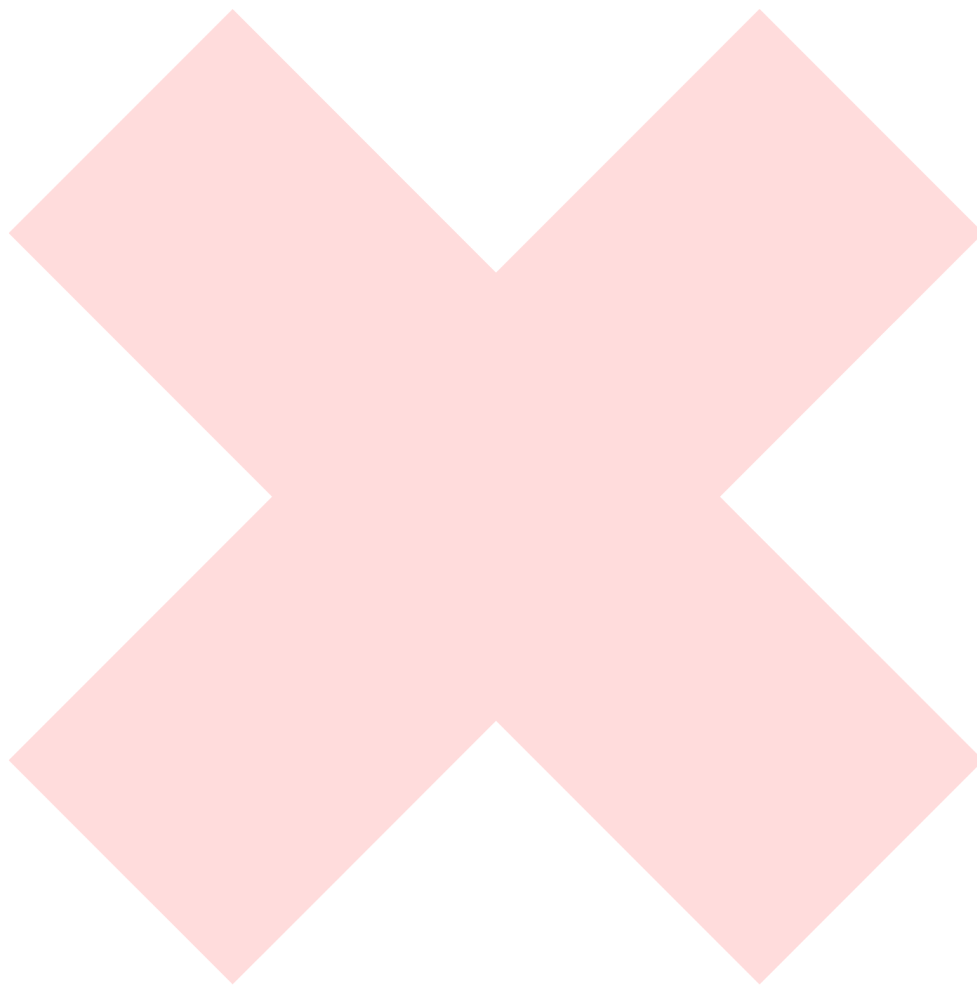
CH_3OH (Metanol): El Carbono central se une por enlace simple a los 3 hidrógenos y por enlace simple al Oxígeno. A su vez, el Oxígeno se une al hidrógeno restante mediante un enlace simple y retiene 2 pares de electrones libres. El átomo de Carbono posee 4 dominios electrónicos enlazantes, por lo que su hibridación es sp^3 (tetraédrica).

Apartado b): Orden de temperatura de fusión

1. **BaF_2 :** Es una sustancia iónica (unión de metal y no metal) que forma una red cristalina muy robusta unida por potentes fuerzas electrostáticas. Su punto de fusión será, con diferencia, el más elevado.

2. CH_3OH : Es una sustancia molecular covalente y fuertemente polar. Las moléculas se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno (gracias al grupo O-H).
3. BF_3 : Es una molécula covalente totalmente simétrica (apolar). Sus moléculas solo interaccionan mediante débiles fuerzas de dispersión de London. Su temperatura de fusión será la más baja de todas (es un gas a temperatura ambiente).

Orden de mayor a menor temperatura de fusión: $\text{BaF}_2 > \text{CH}_3\text{OH} > \text{BF}_3$.



Enunciado de la Pregunta 3A

Responda a las siguientes cuestiones: **a) (0,5 puntos)** Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos: i) 3-etil-2-metilhexa-1,3-dien-5-ino; ii) 2-metilprop-2-enal; iii) 1-hidroxipropan-2-ona. **b) (0,5 puntos)** Formule la reacción que permite obtener butan-2-ol como único producto a partir del alqueno correspondiente. Nombre el alqueno e indique el tipo de reacción. **c) (1 punto)** Escriba la reacción de polimerización del propeno, nombre el producto, escriba la sigla que lo representa, indique el tipo de reacción de polimerización y justifique si el monómero presenta isomería geométrica.

Estrategia de resolución: Para el apartado “b”, el “único producto” nos obliga a hidratar un alqueno perfectamente simétrico para evitar las mezclas de Markovnikov (usaremos el but-2-eno). Para el apartado “c”, polimerizaremos abriendo el doble enlace del propeno, dejaremos el metilo colgando de la cadena principal y verificaremos si los carbonos del alqueno tienen grupos idénticos para descartar isomería.

Criterios de corrección habituales: En el apartado de polímeros, además de escribir bien la reacción con los corchetes y las “n”, no os olvidéis de responder a las pequeñas preguntas extra que cuela el enunciado (siglas del producto y tipo de polimerización). Sin eso, el punto no está completo.

Solución Paso a Paso de la Pregunta 3A

Apartado a): Formulación semidesarrollada

i) 3-etil-2-metilhexa-1,3-dien-5-ino: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$

ii) 2-metilprop-2-enal: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$

iii) 1-hidroxipropan-2-ona: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

Apartado b): Síntesis del butan-2-ol

Para obtener el butan-2-ol como *único* producto sin mezclas, debemos partir de un alqueno simétrico para que al añadir agua, dé igual el lado del doble enlace donde entre el oxidrilo. El reactivo ideal es el **but-2-eno**. Reacción: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (but-2-eno) + $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ (butan-2-ol). Es una reacción de **adición** (hidratación de un alqueno).

Apartado c): Polimerización del propeno

Reacción: $n(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)$ (propeno) $\rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$

Nombre del producto: **Polipropileno**. Sigla: **PP**. Tipo de polimerización: Es una polimerización por **adición**. El monómero (propeno) **NO presenta** isomería geométrica porque uno de los carbonos del doble enlace (el carbono 1 terminal) posee dos sustituyentes idénticos (dos átomos de hidrógeno).

Enunciado de la Pregunta 3B

Responda a las siguientes cuestiones: **a) (0,5 puntos)** Escriba la fórmula semidesarrollada de propanamida y aminopropanona. Indique si son isómeros y, en su caso, identifique el tipo y justifíquelo. **b) (1 punto)** Al hacer reaccionar pentan-2-ol con ácido sulfúrico concentrado y calor, pueden obtenerse distintos productos. Escriba la reacción indicando el tipo de reacción, los productos formados, nómbralos y represente los isómeros geométricos que puedan generarse, identificando cada uno. Indique cuál es el producto mayoritario en caso de que exista y la regla que determina su formación. **c) (0,5 puntos)** Calcule la concentración inicial de metilamina en una disolución acuosa de pH = 12,4 a 25 °C. *Dato. A 25 °C, $K_b(\text{metilamina}) = 4,4 \times 10^{-4}$.*

Estrategia de resolución: Compararemos las fórmulas moleculares de las moléculas en el apartado “a” para demostrar que son isómeros de función. En el apartado “b”, el sulfúrico caliente provoca una eliminación (deshidratación). Dibujaremos los dos alquenos posibles y usaremos Zaitsev para seleccionar el mayoritario, comprobando en ese mayoritario si existe isomería cis/trans. En el “c”, con el pH sacaremos los iones hidroxilo, y con el cuadro de equilibrio base débil despejaremos la incógnita c_0 .

Criterios de corrección habituales: En las deshidrataciones (apartado b), os exigen literalmente representar e identificar los isómeros geométricos del producto mayoritario. Dibujad el doble enlace plano, mostrando cómo en la versión *cis* los metilos están del mismo lado, y en la *trans* en opuestos.

Solución Paso a Paso de la Pregunta 3B

Apartado a): Formulación e Isomería

Propanamida: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2$ (Fórmula molecular: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$). Aminopropanona: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{NH}_2$ (1-aminopropan-2-ona) (Fórmula molecular: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$). **SÍ** son isómeros, concretamente isómeros de **función**. Justificación: poseen la misma fórmula molecular pero tienen distintos grupos funcionales en su estructura (una amida frente a un grupo cetona junto con una amina).

Apartado b): Deshidratación de un alcohol

Reacción de **eliminación** (deshidratación de alcoholes): $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ (pentan-2-ol)

$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4/\Delta}$ $\rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_3$ (pent-2-eno, producto **mayoritario**)

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}_2$ (pent-1-eno, producto minoritario) + H_2O

El producto mayoritario se justifica por la **regla de Zaitsev**, que indica que el hidrógeno se pierde preferentemente del carbono adyacente más pobre en hidrógenos, dando lugar al alqueno más sustituido (el más estable). El producto mayoritario (pent-2-eno) presenta isomería geométrica: **cis-pent-2-eno**: Los hidrógenos del doble enlace se ubican al mismo lado del plano. **trans-pent-2-eno**: Los hidrógenos del doble enlace se sitúan en lados opuestos del plano.

Apartado c): Equilibrio de la Metilamina

La metilamina es una base débil.

Calculamos $[\text{OH}^-]$: $\text{pH} = 12,4 \rightarrow \text{pOH} = 1,6$ $[\text{OH}^-] = 10^{-1,6} = 0,0251 \text{ M}$.

Planteamos el equilibrio: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$

Inicio: c_0

Equilibrio: $c_0 - 0,0251$ / $0,0251$ / $0,0251$

Sustituimos en la K_b : $K_b = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{NH}_2]$ $4,4 \times 10^{-4} = (0,0251 \cdot 0,0251) / (c_0 - 0,0251)$

$c_0 - 0,0251 = 0,00063 / 4,4 \times 10^{-4}$ $c_0 - 0,0251 = 1,43$ $c_0 = 1,46 \text{ M}$.

Enunciado de la Pregunta 4A

En un laboratorio químico se lleva a cabo la síntesis del amoníaco mediante el proceso de Haber-Bosch, según la siguiente ecuación: $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ ($\Delta H_r < 0$) A 400°C se mezclan inicialmente 1,00 mol de N_2 y 3,00 mol de H_2 en un recipiente de 1,00 L. Se mide la concentración de amoníaco en función del tiempo hasta que se alcanza el equilibrio, obteniéndose los siguientes datos:

Tiempo (s)	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	35,0	65,0	100,0	140,0
$[\text{NH}_3](\text{mol/L})$	0,00	0,11	0,22	0,33	0,44	0,70	0,92	0,92	0,92

- a) (1 punto)** Calcule K_c teniendo en cuenta que, en el equilibrio, la concentración de NH_3 es 0,92 mol/L.
- b) (1 punto)** Escriba la ecuación de velocidad considerando que fuese un proceso elemental. Teniendo en cuenta la definición de velocidad de reacción, calcule la velocidad de reacción inicial utilizando los valores de concentración de NH_3 en el primer intervalo de tiempo $[0,0 - 5,0 \text{ s}]$ y, a partir de esta, calcule la constante de velocidad.

Estrategia de resolución: Con las concentraciones iniciales y la de equilibrio del amoníaco, montaremos el cuadro ICE (Inicio-Cambio-Equilibrio) para hallar las concentraciones restantes y calcular K_c . En cinética, si un proceso es elemental, la estequiometría dicta los órdenes. Usaremos el incremento de NH_3 para calcular la velocidad media en ese tramo de tiempo, no olvidando el coeficiente estequiométrico ($1/2$) en la fórmula de velocidad. Despejaremos “ k ”.

Criterios de corrección habituales: ¡Atención máxima en la definición de la velocidad de reacción! La velocidad de la reacción global se define dividiendo la velocidad de aparición de un producto entre su coeficiente estequiométrico. Es decir, $v_{\text{reacc}} = (1/2) \cdot \Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$. Si no dividís entre 2, el resultado de “ k ” será el doble del real y os restarán nota.

Solución Paso a Paso de la Pregunta 4A

Apartado a): Cálculo de K_c

Como el volumen es 1,00 L, los moles equivalen a concentraciones Molares. Planteamos el equilibrio: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ Inicio: 1,00 M / 3,00 M / 0 Equilibrio: 1,00 – x / 3,00 – $3x$ / $2x$

El enunciado nos dice que $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 0,92 \text{ M}$. $2x = 0,92 \rightarrow x = 0,46 \text{ M}$.

Calculamos las concentraciones restantes: $[N_2]_{eq} = 1,00 - 0,46 = 0,54 \text{ M}$. $[H_2]_{eq} = 3,00 - 3(0,46) = 1,62 \text{ M}$.

Calculamos K_c : $K_c = [NH_3]^2 / ([N_2] \cdot [H_2]^3)$ $K_c = (0,92)^2 / (0,54 \cdot 1,62^3)$ $K_c = 0,8464 / (0,54 \cdot 4,2515) = 0,8464 / 2,2958 = 0,369$.

Apartado b): Cinética química

Si fuera un proceso elemental, los coeficientes estequiométricos determinan los órdenes parciales: Ecuación de velocidad: $v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3$.

Calculamos la velocidad media en los primeros 5 segundos según su definición formal: $v = (1/2) \cdot \Delta[NH_3] / \Delta t$ $v = (1/2) \cdot (0,11 - 0,00) / (5,0 - 0,0)$ $v = (1/2) \cdot 0,022 = 0,011 \text{ M/s}$.

Para calcular la constante “ k ” al inicio del proceso, usamos la ecuación de velocidad con las concentraciones iniciales ($[N_2] = 1,00$, $[H_2] = 3,00$): $0,011 = k \cdot (1,00) \cdot (3,00)^3$ $0,011 = k \cdot 27$ $k = 0,011 / 27 = 4,07 \times 10^{-4} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$.



Enunciado de la Pregunta 4B

El fosgeno es un compuesto químico industrial utilizado para fabricar plásticos y pesticidas. La reacción de formación del fosgeno es: $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$. Se introducen inicialmente 0,0200 mol de CO y 0,0100 mol de Cl_2 en un reactor, y al alcanzar el equilibrio a 873 K y 0,92 atm, se observa que la presión parcial de fosgeno es de 0,35 atm. **a) (1 punto)** Determine la presión parcial de CO y Cl_2 en el equilibrio. **b) (0,5 puntos)** Dibuje la estructura de Lewis del fosgeno y justifique su geometría utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). ¿Cuál es la hibridación del átomo central? **c) (0,5 puntos)** Sabiendo que la reacción de formación del fosgeno tiene una ecuación de velocidad $v = k[CO] \cdot [Cl_2]^2$, explique cómo varía la velocidad si se reduce a la mitad la concentración de ambos reactivos. *Dato. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$.*

Estrategia de resolución: Usaremos la ley de Dalton ($P_i = X_i \cdot P_T$) relacionando las presiones parciales con las fracciones molares. Crearemos la tabla de equilibrio con “ x ” en moles. Al sustituir las presiones parciales, resolveremos el sistema para despejar esa incógnita y hallar los moles de cada gas, con los que calcularemos las presiones restantes. En el apartado c, jugaremos matemáticamente con la fórmula elevando al cuadrado el factor 1/2.

Criterios de corrección habituales: Para la estructura de Lewis del Fosgeno (COCl_2), recordad que el Carbono es el elemento central porque es el menos electronegativo y necesita 4 enlaces. El doble enlace obligatoriamente debe ir hacia el Oxígeno, dejando los enlaces simples para los Cloros.

💡 Solución Paso a Paso de la Pregunta 4B

Apartado a): Presiones en equilibrio

Planteamos el cuadro de moles: $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$ Inicio: 0,0200 / 0,0100 / 0 Equilibrio: 0,0200 - x / 0,0100 - x / x Moles totales en equilibrio (n_T): $(0,0200 - x) + (0,0100 - x) + x = 0,0300 - x$.

Sabemos que la presión del producto es $P_{\text{COCl}_2} = 0,35 \text{ atm}$, y la Total $P_T = 0,92 \text{ atm}$. Usamos la fracción molar: $P_{\text{COCl}_2} = (x/n_T) \cdot P_T$ $0,35 = (x/(0,0300 - x)) \cdot 0,92$ Despejamos "x": $0,35 \cdot (0,0300 - x) = 0,92x$ $0,0105 - 0,35x = 0,92x$ $1,27x = 0,0105 \rightarrow x = 0,00827 \text{ mol}$.

Ahora sabemos los moles de cada uno: Moles CO = $0,0200 - 0,00827 = 0,01173 \text{ mol}$. Moles $\text{Cl}_2 = 0,0100 - 0,00827 = 0,00173 \text{ mol}$. Moles totales = $0,0300 - 0,00827 = 0,02173 \text{ mol}$.

Calculamos sus presiones parciales: $P_{\text{CO}} = (0,01173/0,02173) \cdot 0,92 = 0,496 \text{ atm}$. $P_{\text{Cl}_2} = (0,00173/0,02173) \cdot 0,92 = 0,073 \text{ atm}$. (Para comprobar: $0,35 + 0,496 + 0,073 = 0,919 \approx 0,92 \text{ atm}$).

Apartado b): Lewis, Geometría e Hibridación

Estructura de Lewis del fosgeno (COCl_2): El átomo de Carbono ocupa la posición central, unido mediante un doble enlace al átomo de Oxígeno y mediante enlaces simples a los dos átomos de Cloro. No hay pares libres en el átomo central. Según la TRPECV, el carbono central soporta **3 dominios electrónicos** enlazantes, que se repelerán para buscar la máxima separación geométrica, ubicándose en los vértices de un triángulo equilátero. Por tanto, su geometría molecular es **plana trigonal**. Para generar 3 posiciones equivalentes, la hibridación del átomo central es sp^2 .

Apartado c): Cinética de reacción

Ecuación original: $v_1 = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^2$. Si reducimos ambas concentraciones a la mitad, la nueva velocidad será: $v_2 = k \cdot (1/2 \cdot [\text{CO}]) \cdot (1/2 \cdot [\text{Cl}_2])^2$ $v_2 = k \cdot (1/2 \cdot [\text{CO}]) \cdot (1/4 \cdot [\text{Cl}_2]^2)$ $v_2 = (1/8) \cdot (k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^2)$ $v_2 = (1/8) \cdot v_1$. Al reducir ambas concentraciones a la mitad, **la velocidad se reduce a la octava parte** de la original.

Enunciado de la Pregunta 5A

En la primera etapa de un experimento se hace reaccionar cierta cantidad de cromato de potasio con ácido clorhídrico en exceso y se obtienen como productos de la reacción cloruro de cromo(III), cloruro de potasio, agua y cloro gaseoso. En una segunda etapa, el cloruro de cromo(III) obtenido se funde y se somete a electrólisis aplicando una corriente de 5,0 A durante 5,0 horas. **a) (1 punto)** Ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción, así como las reacciones iónica y molecular de la reacción de la primera etapa. **b) (0,5 puntos)** Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo durante el proceso electrolítico de la segunda etapa. **c) (0,5 puntos)** Calcule la masa en gramos de cromo metálico obtenidos en la electrólisis. Datos. $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masa atómica (u): $\text{Cr} = 52,0$.

Estrategia de resolución: Ajustaremos la redox en medio ácido. En el apartado de la electrólisis en sal fundida (sin agua que interfiera), el catión Cromo(III) migrará al cátodo para reducirse a metal sólido, mientras que el anión Cloruro migrará al ánodo oxidándose a Cloro gas. Finalmente, usaremos la ley de Faraday ($Q = I \cdot t$) en segundos, hallaremos los moles de electrones, aplicaremos la estequiometría del cátodo (3 a 1) y multiplicaremos por la masa atómica.

Criterios de corrección habituales: En las electrólisis de sales fundidas, es muy habitual confundirse al escribir las semirreacciones. Recordad la mnemotecnía “CROA”: Cátodo-Reducción, Oxidación-Ánodo.

Solución Paso a Paso de la Pregunta 5A

Apartado a): Ajuste Redox por ion-electrón

Primera etapa: $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

Semirreacción de Reducción (medio ácido): $(\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$

Semirreacción de Oxidación: $(2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-) \times 3$

Ecuación Iónica Global: $2\text{CrO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$

Ecuación Molecular: $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 + 4\text{KCl}$

Apartado b): Semirreacciones de la electrólisis

Durante la electrólisis del cloruro de cromo(III) fundido (CrCl_3 líquido, sin agua), los iones sufren los siguientes procesos: **En el Cátodo (ocurre la Reducción):** $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(s)}$ **En el Ánodo (ocurre la Oxidación):** $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

Apartado c): Cálculos por Ley de Faraday

Calculamos la carga total transferida ($Q = I \cdot t$), pasando las 5,0 horas a segundos: $Q = 5,0 \text{ A} \cdot (5,0 \cdot 3600) \text{ s} = 90000 \text{ C}$.

Calculamos los moles de electrones que circularon por la cuba: $n(e^-) = 90000 \text{ C} / 96485 \text{ C/mol} = 0,9328 \text{ mol de } e^-$.

Por la semirreacción catódica vemos que se necesitan 3 moles de electrones para depositar 1 mol de cromo metálico: $n(\text{Cr}) = 0,9328/3 = 0,3109 \text{ mol de Cr}$.

Pasamos los moles a gramos (Masa atómica del Cr = 52,0 g/mol): Masa Cr = $0,3109 \cdot 52,0 = 16,2 \text{ g de Cromo metálico}$.



Enunciado de la Pregunta 5B

Responda a cada una de las siguientes cuestiones: **a) (0,5 puntos)** Formule el equilibrio de solubilidad del hidróxido de zinc en disolución acuosa a 25 °C, detallando el estado de cada especie y determine su solubilidad en mol/L. **b) (0,5 puntos)** Calcule la masa de hidróxido de zinc disuelta en 500 mL de una disolución saturada a 25 °C. **c) (0,5 puntos)** Determine el pH de una disolución saturada de hidróxido de zinc a 25 °C. **d) (0,5 puntos)** Justifique cómo afecta a la solubilidad del hidróxido de zinc la adición de una disolución de HCl. *Datos. A 25 °C, $K_s(\text{hidróxido de zinc}) = 3,0 \times 10^{-17}$. Masas atómicas (ν): H = 1,0; O = 16,0; Zn = 65,4.*

Estrategia de resolución: Con el producto de solubilidad (K_s), calcularemos la solubilidad molar “s”. Al saber esa concentración límite, la transformaremos en masa disuelta para medio litro. Como la estequiometría de la base libera dos hidroxilos (2s), con ese dato calcularemos el pOH y, restando, el pH. Finalmente, el ácido HCl aportará protones al sistema, neutralizando a la base disuelta y generando un efecto de desplazamiento del equilibrio.

Criterios de corrección habituales: Para la masa disuelta en el apartado b, un fallo clásico es multiplicar la solubilidad “s” por la estequiometría interna antes de aplicar la masa molar. La “s” representa los moles del sólido ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) entero, no hace falta multiplicar por nada más, solo pasar los *mol/L* a *g/L* y dividir entre 2 (porque piden 500 mL).

Solución Paso a Paso de la Pregunta 5B

Apartado a): Equilibrio y Solubilidad

Equilibrio con estados físicos: $\text{Zn(OH)}_2(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(ac) + 2\text{OH}^-(ac)$

Planteamos la relación entre K_s y solubilidad “s”: $[\text{Zn}^{2+}] = s$ $[\text{OH}^-] = 2s$ $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$ $3,0 \times 10^{-17} = 4s^3$ $s = \sqrt[3]{3,0 \times 10^{-17}/4}$ $s = 1,96 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Apartado b): Masa disuelta en 500 mL

Primero calculamos los moles de hidróxido disueltos en 500 mL (0,50 L): Moles = $1,96 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 0,50 \text{ L} = 9,8 \times 10^{-7} \text{ mol}$.

Hallamos la Masa Molar del Zn(OH)_2 : $65,4 + (16,0 \cdot 2) + (1,0 \cdot 2) = 99,4 \text{ g/mol}$. Masa disuelta = $9,8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot 99,4 \text{ g/mol} = 9,74 \times 10^{-5} \text{ g}$ de Zn(OH)_2 . (o lo que es lo mismo, 0,0974 mg).

Apartado c): pH de la disolución saturada

A partir del equilibrio, sabemos la concentración de oxidrilos: $[\text{OH}^-] = 2s = 2 \cdot 1,96 \times 10^{-6} = 3,92 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Calculamos el pOH y el pH: $\text{pOH} = -\log(3,92 \times 10^{-6}) = 5,41$. $\text{pH} = 14,0 - 5,41 = 8,59$.

Apartado d): Efecto del HCl en la solubilidad

Al añadir la disolución de HCl (ácido fuerte), aportamos iones H_3O^+ (protones) al medio. Estos protones reaccionarán de manera instantánea (neutralización) con los iones OH^- del equilibrio, transformándolos en agua. Como el ion OH^- se está consumiendo y retirando del medio acuoso, el Principio de Le Châtelier establece que el sistema tenderá a contrarrestar esta pérdida desplazando el equilibrio hacia la derecha (hacia los productos) para reponer el OH^- perdido. Esto obliga a que se disuelva más cantidad de la sal sólida original, por lo que **la solubilidad del hidróxido de zinc aumenta**.