

Resolución razonada de las opciones A y B.

### Opción A · Enlace, termoquímica y espontaneidad

#### Cuestión 1 · Energías de ionización, radios iónicos y enlace

- **a1)** Verdadera. La primera ionización de He elimina un electrón de He, con configuración  $1s^2$ . Para la segunda hay que extraer el electrón restante de  $\text{He}^+$ , que siente una carga nuclear efectiva mayor; por eso la segunda energía es superior.
- **a2)** Falsa.  $\text{Na}^+$  tiene 10 electrones y  $\text{K}^+$  tiene 18. El electrón más externo de  $\text{K}^+$  ocupa el nivel  $n = 3$ , más alejado del núcleo que el nivel  $n = 2$  de  $\text{Na}^+$ ; por tanto  $r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$ .
- **b1)** En la hidracina,  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ , cada N forma dos enlaces N-H y uno N-N, además de conservar un par libre. El enlace N-N es sencillo.
- **b2)** En  $\text{F} - \text{N} = \text{N} - \text{F}$ , cada N tiene un enlace sencillo N-F, un enlace doble  $\text{N}=\text{N}$  y un par libre. El enlace entre nitrógenos es doble.

#### Problema 2 · Entalpía de formación del metanol

Aplicamos la ley de Hess a  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ . Las entalpías de formación de los elementos  $\text{H}_2$  son cero:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g}))]$$

Por tanto,

$$-128 = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) - (-110,5) \implies \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) = -238,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La vaporización requiere 35,3 kJ por mol. Así,

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) + \Delta H_{\text{vap}} = -238,5 + 35,3 = -203,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) = -238,5; \quad \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) = -203,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### Cuestión 3 · Criterio de espontaneidad

A temperatura constante,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ; una reacción es espontánea cuando  $\Delta G < 0$ .

- Proceso 1 ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ): siempre espontáneo, pues ambos términos hacen negativo  $\Delta G$ .
- Proceso 2 ( $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ ): nunca espontáneo, ya que ambos términos lo hacen positivo.
- Proceso 3 ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ): espontáneo a temperaturas suficientemente bajas.
- Proceso 4 ( $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ): espontáneo a temperaturas suficientemente altas.

Para  $\Delta H = 98 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S = 125 \text{ J/(K mol)} = 0,125 \text{ kJ/(K mol)}$ , el límite entre ambos sentidos se obtiene con  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{98}{0,125} = 784 \text{ K}.$$

La reacción es espontánea por encima de 784 K.

Siempre: proceso 1; nunca: proceso 2; umbral:  $T = 784 \text{ K}$

## Opción A · Equilibrio ácido-base y cinética

### Problema 4 · Ácido hipocloroso y neutralización

Del pH se obtiene  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,26} = 5,495 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Para  $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$ , la concentración de  $\text{ClO}^-$  es aproximadamente igual a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (la contribución de  $\text{OH}^-$  es despreciable). Usando  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]/[\text{HClO}]$ :

$$[\text{HClO}]_{\text{eq}} = \frac{(5,495 \cdot 10^{-5})^2}{3,02 \cdot 10^{-8}} = 0,099998 \text{ M} \approx 0,1000 \text{ M}.$$

La concentración analítica total es  $[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] \approx 0,10005 \text{ M}$ . En 10 mL hay aproximadamente  $1,00 \cdot 10^{-3}$  mol de ácido. Los 10 mL de NaOH 0,1 M contienen  $1,00 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{OH}^-$ . La neutralización es 1:1; queda  $\text{ClO}^-$ , base conjugada de un ácido débil, que genera  $\text{OH}^-$  al hidrolizarse. Por tanto, la disolución resultante es básica.

$$[\text{HClO}]_{\text{eq}} \approx 0,1000 \text{ M}; \quad \text{mezcla final básica}$$

### Cuestión 5 · Velocidades de reacción

La velocidad de reacción se define dividiendo el cambio de concentración de cada especie por su coeficiente estequiométrico; el signo es negativo para reactivos consumidos y positivo para productos formados:

$$3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3 : \quad v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}.$$

$$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 : \quad v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}.$$

Si el  $\text{O}_2$  se consume a  $0,024 \text{ M s}^{-1}$ , entonces  $v = 0,024 \text{ M s}^{-1}$ . Por los coeficientes de la ecuación, el producto se forma al doble y el  $\text{NO}_2$  se consume a cuatro veces esa velocidad:

$$v_{\text{formación}}(\text{N}_2\text{O}_5) = 0,048 \text{ M s}^{-1}, \quad v_{\text{consumo}}(\text{NO}_2) = 0,096 \text{ M s}^{-1}.$$

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = 0,048; \quad v_{\text{consumo}}(\text{NO}_2) = 0,096 \text{ M s}^{-1}$$

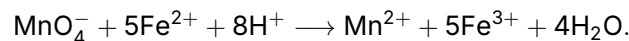
## Opción B · Estructura, redox y equilibrio

### Cuestión 1 · Lewis y geometría de iones de nitrógeno

- $\text{NH}_2^-$ : N forma dos enlaces N-H y tiene dos pares libres; la carga total es  $-1$ . Hay cuatro regiones electrónicas con distribución tetraédrica, pero la geometría molecular es angular.
- $\text{NH}_3$ : tres enlaces N-H y un par libre. Los cuatro pares se disponen aproximadamente tetraédricamente; la geometría molecular es piramidal trigonal.
- $\text{NH}_4^+$ : cuatro enlaces N-H y ningún par libre; al representarlo se encierra la estructura entre corchetes con carga  $+1$ . Su geometría electrónica y molecular es tetraédrica.

### Problema 2 · Valoración de hierro(II) con permanganato

En medio ácido, Mn en  $\text{MnO}_4^-$  pasa de  $+7$  a  $+2$  y gana cinco electrones; cada  $\text{Fe}^{2+}$  pierde un electrón al pasar a  $\text{Fe}^{3+}$ . Igualamos los electrones y completamos O y H con agua y  $\text{H}^+$ :



Los moles de permanganato empleados son  $n = 0,1(0,030) = 0,0030$  mol. Por la proporción 1:5, reaccionan 0,0150 mol de  $\text{Fe}^{2+}$ , con masa

$$m(\text{Fe}) = 0,0150(55,8) = 0,837 \text{ g}.$$

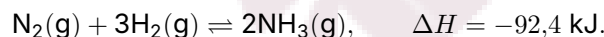
El porcentaje en los 25 g de preparado es

$$\% \text{Fe} = \frac{0,837}{25} 100 = 3,35\%.$$



### Cuestión 3 · Equilibrio básico y síntesis de amoníaco

Para  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , el porcentaje que reacciona es el grado de ionización. Al diluir una base débil, su ionización porcentual aumenta; por tanto, no es independiente de la concentración inicial y la afirmación a1 es falsa. Al añadir NaOH aumenta  $[\text{OH}^-]$ , producto del equilibrio, que se desplaza a la izquierda; disminuye la fracción de  $\text{NH}_3$  que reacciona, así que a2 también es falsa. La síntesis es



Al ser exotérmica, una temperatura baja favorece el amoníaco; la presión alta también lo favorece, ya que reduce el equilibrio de 4 a 2 moles gaseosos.

## Opción B · Equilibrio químico y química orgánica

### Problema 4 · Formación de seleniuro de hidrógeno

La temperatura es  $727 + 273 = 1000$  K. La reacción  $\text{Se(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(g)}$  reduce en un mol el número total de moles gaseosos por cada mol de avance. Por gases ideales, el total de moles en equilibrio es

$$n_{\text{tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(18,2)(5)}{(0,082)(1000)} = 1,1098 \text{ mol.}$$

Se parte de 2 mol gaseosos; por tanto, el avance es  $x = 2 - 1,1098 = 0,8902$  mol. Los moles de equilibrio son  $n(\text{Se}) = n(\text{H}_2) = 0,1098$  mol y  $n(\text{H}_2\text{Se}) = 0,8902$  mol. Dividimos por 5 L:

$$[\text{Se}] = [\text{H}_2] = 0,02195 \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{Se}] = 0,1780 \text{ M.}$$

Así,

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]}{[\text{Se}][\text{H}_2]} = 369,5 \text{ M}^{-1}.$$

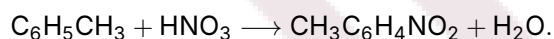
Como  $\Delta n = -1$ ,  $K_p = K_c(RT)^{-1}$ :

$$K_p = \frac{369,5}{(0,082)(1000)} = 4,51 \text{ atm}^{-1}.$$

$$[\text{Se}] = [\text{H}_2] = 0,02195 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{Se}] = 0,1780 \text{ M}; \quad K_c = 369,5; \quad K_p = 4,51 \text{ atm}^{-1}$$

### Cuestión 5 · Reacciones orgánicas

- a) Adición de HCl al propeno:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ . Propeno + cloruro de hidrógeno  $\rightarrow$  2-cloropropano.  
b) La nitración del tolueno produce principalmente los isómeros orto y para:



La reacción se realiza con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Tolueno + ácido nítrico  $\rightarrow$  o-nitrotolueno y p-nitrotolueno + agua.

- c) La oxidación controlada de un alcohol primario forma un aldehído:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ . Etanol + oxidante  $\rightarrow$  etanal + agua; con oxidación más enérgica puede continuar hasta ácido etanoico.  
d) Esterificación:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Ácido etanoico + metanol  $\rightleftharpoons$  etanoato de metilo + agua.  
e) Sustitución en medio acuoso:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$ . 1-cloropropano + hidróxido de potasio  $\rightarrow$  propan-1-ol + cloruro de potasio.