

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Elemento del grupo 15

La configuración externa $4s^2 4p^3$ indica período 4 y grupo 15; el elemento es arsénico, As, con número atómico 33.

El último electrón ocupa una subcapa p , por tanto $n = 4$ y $l = 1$. Los tres orbitales p tienen $m_l = -1, 0, +1$; en el estado fundamental, la regla de Hund coloca inicialmente un electrón de espín paralelo en cada orbital. Así, según la convención de ordenación de orbitales, el último puede escribirse como $(4, 1, +1, +\frac{1}{2})$; las tres opciones con $m_l = -1, 0, +1$ y $m_s = +\frac{1}{2}$ describen orbitales degenerados equivalentes.

El arsénico tiene 33 protones. Sus estados de oxidación frecuentes son -3 , $+3$ y $+5$, al poder ganar tres electrones o compartir/perder electrones de las capas $4p$ y $4s$.

As: período 4, grupo 15, $Z = 33$; estados frecuentes $-3, +3, +5$.

Cuestión 2 · Enlaces y conducción eléctrica

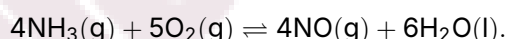
Br_2 es covalente molecular apolar; para fundirlo se vencen fuerzas de dispersión de London. NaCl es iónico y al fundirse se debilita su red electrostática. H_2O es covalente molecular y el hielo se funde al romper parcialmente los puentes de hidrógeno. Fe presenta enlace metálico; la fusión desordena la red metálica.

El punto de fusión menor corresponde a Br_2 , cuyas moléculas solo se atraen mediante fuerzas intermoleculares débiles. En sólido, Fe conduce por sus electrones deslocalizados; NaCl sólido, hielo y bromo sólido no tienen portadores móviles. Fundidos, conducen Fe y NaCl (este último por iones móviles); bromo y agua puros son malos conductores.

Menor punto de fusión: Br_2 ; conducen como sólidos: Fe ; fundidos: Fe y NaCl .

Cuestión 3 · Equilibrio de oxidación del amoníaco

Ajustamos la reacción con coeficientes enteros:



El agua líquida pura no aparece en la constante:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^4}{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5}.$$

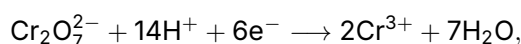
Al aumentar la presión, el equilibrio favorece el lado con menos moles gaseosos. Hay 9 a la izquierda y 4 a la derecha, por lo que se desplaza hacia productos. Como la reacción directa es exotérmica, disminuir la temperatura la favorece y aumenta el valor de K_c ; aumentar la temperatura lo reduce.

$P \uparrow \Rightarrow$ desplazamiento a productos; $T \downarrow \Rightarrow K_c \uparrow$.

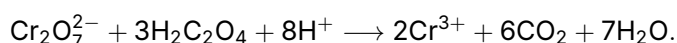
Cuestión 4 · Oxidación del ácido oxálico

En $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, el cromo está en $+6$ y el oxígeno en -2 . En $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H está en $+1$, O en -2 y cada C en promedio $+3$. En los productos, Cr pasa a $+3$ y C en CO_2 a $+4$.

Las semirreacciones en medio ácido son



Multiplicamos la segunda por 3 y sumamos:

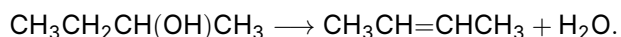


Con potenciales estándar de reducción $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ y $E^\circ(2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx -0,49 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{celda}} = 1,82 \text{ V}$, positivo. La reacción es espontánea.

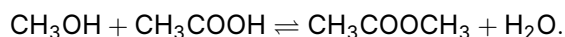
$$E^\circ_{\text{celda}} \approx 1,82 \text{ V} > 0; \quad \text{la reacción es espontánea.}$$

Cuestión 5 · Productos de reacciones orgánicas

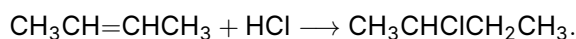
a) La deshidratación del butan-2-ol da mayoritariamente but-2-eno (mezcla de isómeros cis/trans) y, en menor proporción, but-1-eno:



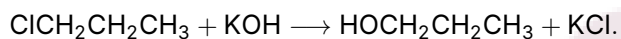
b) Metanol y ácido etanoico se esterifican para dar etanoato de metilo y agua:



c) El HCl se adiciona al doble enlace del but-2-eno; por simetría se obtiene 2-clorobutano:



d) Suponiendo KOH acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro del 1-cloropropano y se forma propan-1-ol:



Productos mayoritarios: but-2-eno, etanoato de metilo, 2-clorobutano y propan-1-ol.

Opción A

Problema 1 · Vaporización del bromo

Para $\text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g})$, las variaciones se obtienen restando los datos del líquido a los del gas:

$$\Delta H^\circ = 30,91 - 0 = 30,91 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ = 245,4 - 152,2 = 93,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

A 25 °C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 30,91 - 298(0,0932) = 3,14 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

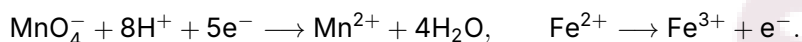
Como es positiva, la vaporización estándar no es espontánea a 25 °C. En el punto de ebullición, $\Delta G^\circ = 0$:

$$T_b = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{30910}{93,2} = 331,65 \text{ K} = 58,65^\circ\text{C}.$$

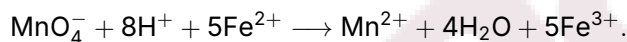
$\Delta H^\circ = 30,91 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\circ = 93,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \quad \Delta G_{298}^\circ = 3,14 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad T_b = 331,65 \text{ K}.$

Problema 2 · Valoración de hierro(II) con permanganato

En medio ácido:



Multiplicando la oxidación por cinco, la ecuación iónica ajustada es



La disolución contiene $n(\text{Fe}^{2+}) = (0,040)(0,1) = 0,0040 \text{ mol}$. Se requiere un mol de permanganato por cinco de hierro(II):

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0040/5 = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}, \quad V = \frac{n}{C} = \frac{8,0 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 0,040 \text{ L}.$$

$V(\text{KMnO}_4) = 40 \text{ mL}.$

Opción B

Problema 1 · Radiación del átomo de hidrógeno

La energía necesaria para ionizar H es $E = 13,625$ eV. Pasándola a julios y usando $E = h\nu$:

$$\nu_{\text{ion}} = \frac{(13,625)(1,6 \cdot 10^{-19})}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ Hz.}$$

Para la transición $n = 4 \rightarrow n = 2$, la energía emitida es

$$\Delta E = 13,625 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 2,5547 \text{ eV} = 4,0875 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Así,

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 6,17 \cdot 10^{14} \text{ Hz}, \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = 4,86 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 486 \text{ nm.}$$

$$\boxed{\nu_{\text{ion}} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}; \quad \nu_{4 \rightarrow 2} = 6,17 \cdot 10^{14} \text{ Hz}; \quad \lambda = 486 \text{ nm.}}$$

Problema 2 · Disolución de fenol

La masa molar del fenol es 94 g/mol. En 0,100 L hay $0,376/94 = 0,00400$ mol, así que la concentración inicial es $C = 0,0400$ M. Para $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, con x ionizado:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} = 10^{-10}.$$

La raíz positiva da $x \approx 2,00 \cdot 10^{-6}$ M. Por tanto,

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = [\text{H}^+] = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0,039998 \text{ M},$$

$$\alpha = \frac{x}{C} = 5,00 \cdot 10^{-5} = 0,0050\%, \quad \text{pH} = 5,70.$$

Para valorar 25 mL se neutraliza el total de ácido, no solo la pequeña fracción ionizada. Hay $(0,025)(0,0400) = 0,00100$ mol; con NaOH 0,2 M:

$$V = \frac{0,00100}{0,2} = 0,00500 \text{ L} = 5,00 \text{ mL.}$$

$$\boxed{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0,039998 \text{ M}; \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}; \quad \alpha = 0,0050\%; \quad \text{pH} = 5,70; \quad V_{\text{NaOH}} = 5,00 \text{ mL.}}$$