

Junio de 2011

Resolución razonada de las dos opciones.

Opción A

Cuestión 1 · Configuraciones electrónicas

- a) Verdadera. $[\text{Ar}]4s^23d^1$ es la configuración fundamental del escandio, $Z = 21$.
- b) Verdadera. Un subnivel p admite como máximo seis electrones; $2p^7$ es imposible.
- c) Falsa. La primera configuración es un estado excitado posible del aluminio; la segunda no es posible porque no existe el subnivel 2d (l no puede ser 2 cuando $n = 2$).
- d) Falsa. El escandio está en el grupo 3, no en el grupo 2 de los alcalinotérreos.

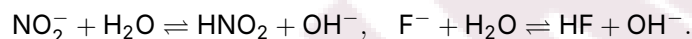
a) V; b) V; c) F; d) F.

Cuestión 2 · Hidrólisis de sales

Las sales se disocian en agua:



K^+ , I^- y Br^- proceden de electrolitos fuertes y no hidrolizan apreciablemente. En cambio, NO_2^- y F^- son bases conjugadas de ácidos débiles:



El amonio actúa como ácido débil: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. Por tanto, KI es neutra; NaNO_2 y NaF son básicas; NH_4Br es ácida.

KI : neutra; NaNO_2 , NaF : básicas; NH_4Br : ácida.

Cuestión 3 · Pila plomo-plata

El potencial de reducción de la plata es mayor, así que Ag^+ se reduce en el cátodo y Pb se oxida en el ánodo:



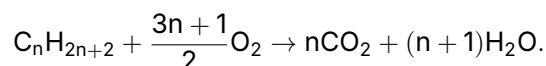
La reacción global es $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$. El potencial es

$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 - (-0,13) = 0,93 \text{ V}.$$

Ánodo: Pb; cátodo: Ag; $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$; $E^\circ = 0,93 \text{ V}$.

Problema 4 · Combustión de un alcano

Para $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$:



Con los datos de formación, la entalpía de combustión es

$$-2220 = n(-393) + (n+1)(-286) - (-106) = -679n - 180,$$

de donde $n \approx 3$, así que el hidrocarburo es propano, C_3H_8 . Los 50 L a 298 K y 1 atm son $n_g = PV/(RT) = 50/(0,082 \cdot 298) = 2,046$ mol. El calor liberado es $2,046(-2220) = -4542$ kJ. Cada mol de propano forma 4 mol de agua, luego

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (4)(2,046)(18) = 147,3 \text{ g}.$$

Propano C_3H_8 ; $Q = -4542$ kJ; $m(\text{H}_2\text{O}) = 147,3 \text{ g}$.

Problema 5 · Equilibrio de descomposición de COCl_2

La reacción es $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Inicialmente hay $n_0 = 3,2/99 = 0,03232$ mol. La presión final, 180 mmHg, equivale a 0,23684 atm; por $PV = nRT$, los moles totales son

$$n_{\text{tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(0,23684)(5)}{(0,082)(300)} = 0,04814 \text{ mol.}$$

Como cada mol que se descompone aumenta el total en uno, el avance es $x = 0,04814 - 0,03232 = 0,01582$ mol. En equilibrio: COCl_2 0,01650 mol; CO y Cl_2 , 0,01582 mol cada uno. Las presiones parciales $p_i = n_i RT/V$ son aproximadamente 0,0812 atm para COCl_2 y 0,0778 atm para cada producto. Entonces

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = 0,0745 \text{ atm}, \quad K_c = \frac{K_p}{RT} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

La igualdad de las tres presiones parciales que aparece en la clave no se sigue de los datos: CO y Cl_2 sí son iguales, pero COCl_2 conserva parte de la cantidad inicial.

$p_{\text{COCl}_2} = 0,0812 \text{ atm}; \quad p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 0,0778 \text{ atm}; \quad K_p = 0,0745; \quad K_c = 3,03 \cdot 10^{-3}.$

Opción B

Cuestión 1 · Geometría y polaridad

HCN es lineal ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$), polar por la distribución desigual de carga hacia N. En CHCl_3 , el C tiene geometría tetraédrica y los dipolos de los tres enlaces C-Cl no se compensan con el cuarto C-H: es polar. Cl_2O tiene estructura angular $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$ y es polar porque los dipolos de enlace no se anulan. Ninguna molécula forma puente de hidrógeno, ya que no contiene H enlazado directamente a N, O o F.

HCN : lineal, polar; CHCl_3 : tetraédrica, polar; Cl_2O : angular, polar.

Cuestión 2 · Espontaneidad y energía de activación

- a) Verdadera. Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ para cualquier temperatura.
- b) Falsa. Las energías de activación son positivas, también en reacciones exotérmicas.
- c) Falsa. Con $\Delta S > 0$, una reacción endotérmica puede ser espontánea a temperatura suficientemente alta.
- d) Verdadera. $E_{a,\text{inversa}} = E_{a,\text{directa}} - \Delta H = 50 - (-150) = 200 \text{ kJ}$.

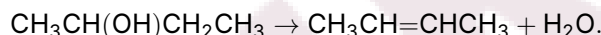
a) V; b) F; c) F; d) V.

Cuestión 3 · Reacciones de compuestos orgánicos

- La adición de HBr a 1-penteno sigue Markovnikov y da mayoritariamente 2-bromopentano:



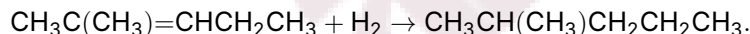
- La deshidratación de butan-2-ol da mayoritariamente but-2-eno y agua:



- La esterificación del butan-1-ol con ácido metanoico produce metanoato de butilo:



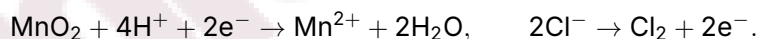
- La hidrogenación de 2-metilpent-2-eno satura el doble enlace y produce 2-metilpentano:



2-bromopentano; but-2-eno; metanoato de butilo; 2-metilpentano.

Problema 4 · Oxidación del dióxido de manganeso

En medio ácido, el manganeso(IV) se reduce a Mn^{2+} y el cloruro se oxida a cloro:



La ecuación molecular es $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. El cloro recogido equivale a

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(7,3)}{(0,082)(293)} = 0,304 \text{ mol}.$$

La relación $\text{MnO}_2:\text{Cl}_2$ es 1:1, así que la muestra contiene $0,304(87) = 26,4 \text{ g}$ de MnO_2 . Se consumen $4(0,304) = 1,216 \text{ mol}$ de HCl, es decir, $44,4 \text{ g}$ puros. La masa de disolución al 38% es $44,4/0,38 = 116,8 \text{ g}$; con densidad $1,18 \text{ g/mL}$, el volumen es $99,0 \text{ mL}$.

$m(\text{MnO}_2) = 26,4 \text{ g}$; $V(\text{HCl comercial}) \approx 99,0 \text{ mL}$.

Problema 5 · Mezcla de base y ácido fuertes

Para HCl $0,025 \text{ M}$, $\text{pH} = -\log(0,025) = 1,602$. Para KOH $0,040 \text{ M}$, $\text{pOH} = -\log(0,040) = 1,398$, luego $\text{pH} = 12,602$. Al mezclar 50 mL de KOH con 20 mL de HCl quedan

$$n_{\text{OH}^-} = 0,040(0,050) - 0,025(0,020) = 0,00150 \text{ mol}.$$

En 70 mL , $[\text{OH}^-] = 0,02143 \text{ M}$ y $\text{pH} = 12,331$. Para que 50 mL de KOH $0,040 \text{ M}$ queden a $\text{pH} 12$, se requiere $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$; la cantidad es $0,0020 \text{ mol}$, así que el volumen final debe ser $0,200 \text{ L}$. Se añaden 150 mL de agua.

$\text{pH}(\text{HCl}) = 1,602$; $\text{pH}(\text{KOH}) = 12,602$; $\text{pH}_{\text{mezcla}} = 12,331$; $V_{\text{agua}} = 150 \text{ mL}$.