

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Propiedades periódicas y reacciones redox

Cuestión 1 · Radio, energía de ionización y enlace iónico

Los números atómicos corresponden a A = C, B = O, C = S, D = K y E = Ca. En un periodo el radio atómico disminuye hacia la derecha; al bajar en un grupo aumenta.

- C y O están en el segundo periodo; O queda más a la derecha y tiene menor radio. S está debajo de O, y Ca y K están en el cuarto periodo, donde K, más a la izquierda, es mayor que Ca. Así, el orden creciente es $O < C < S < Ca < K$.
- La primera energía de ionización aumenta, en general, hacia arriba y hacia la derecha. Para estos elementos resulta $K < Ca < S < C < O$.
- O es el elemento más electronegativo de la lista.
- K cede un electrón y forma K^+ ; S gana dos y forma S^{2-} . La fórmula neutra es K_2S . Ambos iones quedan con configuración electrónica de Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

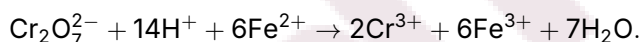
Radio: $O < C < S < Ca < K$; $E_{i,1} : K < Ca < S < C < O$; mayor electronegatividad: O; K_2S

Problema 1 · Valoración de $FeSO_4$ con dicromato

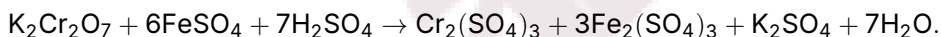
En medio ácido, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y el dicromato se reduce a Cr^{3+} . Las semirreacciones ajustadas son



Multiplicamos la primera por 6 para igualar los electrones y sumamos:



Al incorporar los iones espectadores, la ecuación molecular es



Cada mol de dicromato reacciona con 6 mol de $FeSO_4$. Por tanto:

$$n(K_2Cr_2O_7) = (0,050)(0,0280) = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad n(FeSO_4) = 6n(K_2Cr_2O_7) = 8,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Con $M(FeSO_4) = 55,85 + 32 + 4(16) = 151,85 \text{ g mol}^{-1}$, la muestra contiene $m = 1,2755 \text{ g}$ de $FeSO_4$ puro.

$$\% \text{ pureza} = 100 \frac{1,2755}{1,523} = 83,75\%.$$

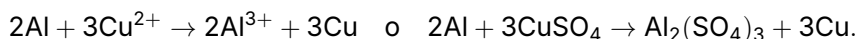
Semirreacciones y ecuaciones ajustadas como se indica; pureza de $FeSO_4 = 83,75\%$

Cuestión 2 · Desplazamientos redox y pila galvánica

a) Comparamos los potenciales estándar de reducción: $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$ y $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ V}$. Si el aluminio se oxida y el cobre(II) se reduce,

$$E_{\text{pila}}^\circ = 0,34 - (-1,66) = 2,00 \text{ V} > 0.$$

La reacción es espontánea en el sentido escrito; por ello, el aluminio no es estable en la disolución de $CuSO_4$ (si se supera la posible capa pasivante de óxido):



b1) En la pila Cu/Zn, el Zn se oxida en el ánodo y el Cu^{2+} se reduce en el cátodo:



b2) $E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$. b3) El electrodo de Zn pierde masa, porque los átomos del metal pasan a la disolución como iones Zn^{2+} .

El Al reacciona con Cu^{2+} ; ánodo: Zn, cátodo: Cu; $E_{\text{pila}}^\circ = 1,10 \text{ V}$; $m(Zn)$ disminuye

Problema 2 · Disolución de ácido acético

Sea $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ en el equilibrio. A partir del pH:

$$x = 10^{-3,11} = 7,762 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Para $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, la expresión de la constante es

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x}.$$

Despejamos la concentración analítica inicial: $C_0 = x + x^2/K_a$.

$$C_0 = 7,762 \cdot 10^{-4} + \frac{(7,762 \cdot 10^{-4})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,03425 \text{ M.}$$

Al diluir 20 mL hasta 100 mL, la concentración formal se reduce cinco veces:

$$C_1 = C_0 \frac{20}{100} = 0,006850 \text{ M.}$$

La nueva concentración de hidronio no es simplemente la quinta parte, porque el ácido débil vuelve a ionizarse. Resolvemos $K_a = x_1^2/(C_1 - x_1)$:

$$x_1 = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_1}}{2} = 3,423 \cdot 10^{-4} \text{ M,} \quad \text{pH} = -\log x_1 = 3,466.$$

El valor aproximado publicado puede variar por el redondeo de C_0 antes de la dilución.

$$C_0 = 0,03425 \text{ M;} \quad \text{pH}_{\text{diluida}} = 3,466$$

Cuestión 3 · Verdadero o falso: cinética

- a) **Verdadera.** La velocidad de reacción se define como el cambio de concentración de un reactivo o producto por unidad de tiempo; por ello se expresa en $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- b) **Falsa.** Un catalizador proporciona una vía de menor energía de activación y acelera los sentidos directo e inverso; no modifica ΔH .
- c) **Verdadera.** La temperatura afecta a la constante de velocidad, como recoge la ecuación de Arrhenius.
- d) **Falsa.** Si la reacción es de segundo orden, $v = k[A]^2$. Luego

$$k = \frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{(0,17)^2} = 0,235 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1},$$

no $0,04 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

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

Opción B · Enlace, ácido-base y equilibrio

Cuestión 1 · Configuraciones y enlace químico

Los números atómicos son C (6), Mg (12) y Cl (17):

$$\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2,$$

$$\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2,$$

$$\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5.$$

Como ejemplo de compuesto covalente, C y Cl comparten electrones y forman CCl_4 . Su estructura de Lewis tiene el C central unido mediante cuatro enlaces sencillos a cuatro Cl; cada Cl conserva tres pares libres. La geometría es tetraédrica y, al ser iguales los cuatro sustituyentes, los dipolos se compensan: la molécula es apolar. Mg cede dos electrones y cada Cl acepta uno; se forma MgCl_2 , compuesto iónico constituido por Mg^{2+} y dos Cl^- .

$$\text{CCl}_4 : \text{covalente, tetraédrica y apolar;} \quad \text{MgCl}_2 : \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$$

Problema 1 · Preparación y mezcla de disoluciones

a) Un litro de disolución concentrada tiene una masa de 1,115 kg = 1115 g. El HNO_3 representa el 20% de esa masa, es decir, 223 g por litro. Como $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g mol}^{-1}$:

$$C_{\text{conc}} = \frac{223/63}{1 \text{ L}} = 3,540 \text{ M.}$$

Para preparar 250 mL de disolución 0,5 M hacen falta $n = CV = (0,5)(0,250) = 0,125 \text{ mol}$. El volumen de concentrada que contiene esos moles es

$$V_{\text{conc}} = \frac{n}{C_{\text{conc}}} = \frac{0,125}{3,540} = 0,03531 \text{ L} = 35,3 \text{ mL.}$$

b) La neutralización es 1:1: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Hay 0,125 mol de H^+ y $(0,35)(0,500) = 0,175 \text{ mol}$ de OH^- . Quedan 0,050 mol de OH^- en 0,750 L:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,050}{0,750} = 0,06667 \text{ M, } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 1,176, \text{ pH} = 14 - \text{pOH} = 12,824.$$

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ concentrado}} = 35,3 \text{ mL; } \text{pH}_{\text{mezcla}} = 12,824$$

Cuestión 2 · Perturbaciones del equilibrio CO/O₂

La reacción directa $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ es exotérmica y pasa de 3 moles gaseosos a 2.

- a) Quitar el catalizador no desplaza el equilibrio; la cantidad de CO en la mezcla de equilibrio no cambia, aunque el sistema tarda más en alcanzarlo.
- b) Al elevar la temperatura se favorece el sentido endotérmico, el inverso. La cantidad de CO aumenta.
- c) Al comprimir, el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos moles gaseosos, el derecho; se consume CO y su cantidad disminuye.
- d) Añadir O₂ desplaza el equilibrio hacia los productos y consume CO; su cantidad de equilibrio disminuye.

a) no cambia; b) aumenta; c) disminuye; d) disminuye

Problema 2 · Equilibrio de descomposición de la formamida

El enunciado da la descomposición $\text{HCONH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$. Llamamos x a los moles descompuestos. Como cada mol de formamida genera dos moles gaseosos, el total en equilibrio es $0,2 + x$:

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1,56)(10)}{(0,082)(500)} = 0,38049 \text{ mol, } x = 0,18049 \text{ mol.}$$

Así, $n(\text{HCONH}_2) = 0,01951 \text{ mol}$ y $n(\text{NH}_3) = n(\text{CO}) = 0,18049 \text{ mol}$. En 10 L:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{CO}]}{[\text{HCONH}_2]} = \frac{(0,018049)^2}{0,001951} = 0,16695.$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 1 = 1$, $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$:

$$K_p = (0,16695)(0,082 \cdot 500) = 6,845.$$

Para un grado de disociación $\alpha = 0,5$ y concentración inicial C_0 , $K_c = C_0\alpha^2/(1-\alpha)$. De ahí, $C_0 = K_c(1-\alpha)/\alpha^2 = 2K_c = 0,3339 \text{ M}$.

$$K_c = 0,16695; \quad K_p = 6,845; \quad C_0(\alpha = 0,5) = 0,3339 \text{ M}$$

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

En cada caso identificamos el tipo de reacción para decidir cómo cambian los enlaces:

1. **Adición de H₂ (hidrogenación):** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Pent-2-eno da pentano.
2. **Adición de HCl:** $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$. El producto es 2-clorobutano.
3. **Esterificación:** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ácido propanoico y etanol forman propanoato de etilo y agua.
4. **La transformación de butan-1-ol no queda determinada sin reactivo ni condiciones.** Por ejemplo, si se deshidrata con ácido y calor se obtiene but-1-eno y agua; si se oxida, el producto dependerá del oxidante y de las condiciones.
5. **La transformación del ácido etanoico tampoco queda determinada por el reactivo aislado.** Se necesita indicar un reactivo o condición; por ejemplo, su combustión completa produciría CO₂ y H₂O.

Los apartados d) y e) del enunciado no especifican las condiciones o el otro reactivo, por lo que no existe una única ecuación que pueda deducirse de ellos.

a) pentano; b) 2-clorobutano; c) propanoato de etilo; d), e) indeterminados sin condiciones adicionales