

Resolución razonada de las dos opciones.

Opción A

Cuestión 1A · Configuraciones y números cuánticos

Las configuraciones son: A, Li ($Z = 3$), $1s^2 2s^1$; B, Ne ($Z = 10$), $1s^2 2s^2 2p^6$; C, Ca ($Z = 20$), $[\text{Ar}] 4s^2$; D, Br ($Z = 35$), $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$. Sus posiciones son, respectivamente, grupo 1 período 2; grupo 18 período 2; grupo 2 período 4; grupo 17 período 4.

Un conjunto (n, l, m_l, m_s) debe cumplir $l = 0, \dots, n-1$, $m_l = -l, \dots, l$ y $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Así, $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$ sí puede ser electrón externo de Ne. $(3, 0, 1, +\frac{1}{2})$ no es válido porque para $l = 0$ debe ser $m_l = 0$. $(3, 2, 1, +\frac{1}{2})$ describe un electrón 3d, pero no es el electrón más externo de ninguno de estos elementos. $(4, 1, 1, +\frac{1}{2})$ puede corresponder a un electrón 4p de Br. Ne es el menos reactivo porque tiene completa su capa de valencia.

Válidos como electrones externos: $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$ de Ne y $(4, 1, 1, +\frac{1}{2})$ de Br; menos reactivo: Ne.

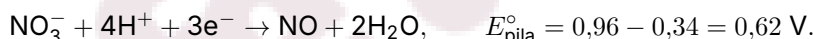
Cuestión 2A · Corrección de afirmaciones sobre disoluciones

- Una disolución 0,01 M de HNO_3 es un ácido fuerte, así que $[\text{H}^+] = 0,01$ M y $\text{pH} = 2$, no 4.
- Un ácido muy débil en agua genera un pH ligeramente inferior a 7, no superior.
- $K_b(\text{piridina})/K_b(\text{anilina}) = 4$, pero para bases débiles a igual concentración $\alpha \approx \sqrt{K_b/C}$; la disociación de la piridina es aproximadamente el doble, no cuatro veces.
- Para subir una unidad el pH de una disolución básica, la concentración de OH^- debe dividirse por 10; no basta duplicarla.

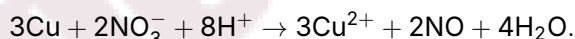
Correcciones: pH 2; pH < 7; $\alpha_{\text{piridina}} \approx 2\alpha_{\text{anilina}}$; $[\text{OH}^-]$ se divide por 10.

Cuestión 3A · Oxidación del cobre con ácidos

El cobre se oxida según $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E_{\text{red}}^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V). En medio nítrico, el nitrato puede reducirse a NO:



Es espontánea. Al igualar electrones, la reacción global queda:



En ácido sulfúrico, con $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17$ V, resulta $E_{\text{pila}}^\circ = 0,17 - 0,34 = -0,17$ V; no es espontánea. El HCl no es oxidante: H^+ se reduciría a H_2 con potencial 0 V, de modo que $E^\circ = 0 - 0,34 = -0,34$ V. El potencial suministrado para Cl_2/Cl^- no corresponde a una especie oxidante presente en HCl.

Solo el ácido nítrico oxida espontáneamente al Cu. $E^\circ = +0,62$ V.

Cuestión 4A · Hidrogenación del acetileno

La reacción ajustada es $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. Como ΔH_f° y ΔG_f° de H_2 son cero:

$$\Delta H_r^\circ = -85 - 227 = -312 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G_r^\circ = -33 - 209 = -242 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Usando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ a 298 K, $\Delta S_r^\circ = (-312 + 242)/298 = -0,235 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. La definición de entropía de reacción da

$$-235 = 230 - [200 + 2S^\circ(\text{H}_2)], \quad S^\circ(\text{H}_2) = 132,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

$$\Delta H_r^\circ = -312 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta G_r^\circ = -242 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S_r^\circ = -235 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}; \quad S^\circ(\text{H}_2) = 132,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Problema 5A · Equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$

Para $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, partimos de 0,7 mol de N_2O_4 y sea x el avance. Con $V = 10$ L y $T = 359$ K:

$$P = \frac{(0,7 + x)RT}{V} = 3,3 \implies x = \frac{3,3(10)}{(0,082)(359)} - 0,7 = 0,421 \text{ mol}.$$

En equilibrio hay 0,279 mol de N_2O_4 y 0,842 mol de NO_2 , por lo que sus concentraciones son 0,0279 M y 0,0842 M. Luego

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0,254.$$

Al comprimir a 8 L, sea y el avance inverso desde este equilibrio. Entonces $n(N_2O_4) = 0,279 + y$ y $n(NO_2) = 0,842 - 2y$. Conservando K_c :

$$0,254 = \frac{(0,842 - 2y)^2}{8(0,279 + y)}.$$

La raíz física es $y \approx 0,0287$ mol; quedan 1,092 mol gaseosos y

$$P = \frac{(1,092)(0,082)(359)}{8} = 4,02 \text{ atm.}$$

$[N_2O_4] = 0,0279 \text{ M}; \quad [NO_2] = 0,0842 \text{ M}; \quad K_c = 0,254; \quad P_{8L} = 4,02 \text{ atm.}$

Opción B

Cuestión 1B · Entropía y espontaneidad

La licuación disminuye el desorden, así que $\Delta S < 0$. La combustión de H_2 gaseoso produce un mol gaseoso de agua a partir de 1,5 mol gaseosos, por lo que también se espera $\Delta S < 0$: a) verdadera. Como en ambos procesos $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ puede hacerse positiva al subir T ; no son espontáneos a toda temperatura: b) falsa. Para quemar $H_2(l)$, se resta su entalpía de licuación: $\Delta H'_c = -242 - (-1) = -241$ kJ/mol: c) verdadera. El calor de formación del agua no es la energía de cada enlace O-H; hay que tener en cuenta también la energía de los enlaces de los reactivos: d) falsa.

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

Cuestión 2B · Solubilidad de $Mg(OH)_2$

El equilibrio es $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$. Si la solubilidad molar es s , entonces $[Mg^{2+}] = s$ y $[OH^-] = 2s$:

$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3 = 1,8 \cdot 10^{-11} \implies s = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Añadir HCl consume OH^- y desplaza la disolución hacia la derecha, aumentando la solubilidad. Añadir $MgCl_2$ aporta Mg^{2+} , ion común, y reduce la solubilidad.

$s(Mg(OH)_2) = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ácido aumenta s ; $MgCl_2$ disminuye s .

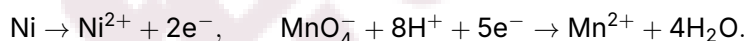
Cuestión 3B · Nomenclatura orgánica

- $CH_3COCH_2CH_3$ es butan-2-ona; butanal es $CH_3CH_2CH_2CHO$.
- $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ es butan-1-ol; 2-metilpropan-2-ol es $(CH_3)_3COH$.
- CH_3CH_2COOH es ácido propanoico; ácido pent-3-enoico es $HOOCCH_2CH=CHCH_3$.
- $CH_3CH_2CH_2NHCH_3$ es N-metilpropan-1-amina; fenilamina (anilina) es $C_6H_5NH_2$.

Butan-2-ona; butan-1-ol; ácido propanoico; N-metilpropan-1-amina.

Problema 1B · Oxidación de níquel con permanganato

Las semirreacciones en medio ácido son



La global es $5Ni + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Ni^{2+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$. Inicialmente, $n(MnO_4^-) = 0,050(1,2) = 0,060$ mol y $n(Ni) = 14,7/58,7 = 0,250$ mol. Los 0,060 mol de permanganato requieren $\frac{5}{2}(0,060) = 0,150$ mol Ni; hay más que suficiente, por lo que el permanganato sí es limitante. La concentración final es $[Mn^{2+}] = 0,060/0,050 = 1,20$ M y $[Ni^{2+}] = 0,150/0,050 = 3,00$ M. Sobran 0,100 mol de Ni, masa 5,87 g. La línea de resultados impresa que afirma que no es limitante contradice la estequiometría.

Limitante: MnO_4^- ; $[Mn^{2+}] = 1,20$ M; $[Ni^{2+}] = 3,00$ M; $m(Ni)_{\text{sobra}} = 5,87$ g.

Problema 2B · Disociación del fenol

Del pH inicial, $[H^+] = 10^{-5}$ M. La concentración total es 0,75 M, por lo que

$$\alpha = \frac{10^{-5}}{0,75} = 1,33 \cdot 10^{-5}, \quad K_a = \frac{(10^{-5})^2}{0,75 - 10^{-5}} = 1,33 \cdot 10^{-10}.$$

Si tras diluir $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-5}$, la expresión exacta $K_a = C\alpha^2/(1 - \alpha)$ da

$$C = \frac{K_a(1 - \alpha)}{\alpha^2} = 0,148 \text{ M}.$$

Entonces $[H^+] = C\alpha = 4,44 \cdot 10^{-6}$ M y pH = 5,35.

$\alpha_0 = 1,33 \cdot 10^{-5}$; $K_a = 1,33 \cdot 10^{-10}$; $C_{\text{diluida}} = 0,148$ M; pH = 5,35.