

Resolución de las pruebas general y específica, con todas sus opciones.

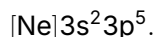
### Prueba general · Opción A

#### Cuestión 1 · Magnesio y cloro

El alcalinotérreo del período 3 es Mg ( $Z = 12$ ), con configuración:



El segundo halógeno es Cl ( $Z = 17$ ), con configuración:



Para el electrón más externo, un conjunto posible es  $(3, 0, 0, -\frac{1}{2})$  para Mg y  $(3, 1, 0, -\frac{1}{2})$  para Cl. En el subnivel p hay tres valores de  $m_l$  permitidos, de modo que la elección no es única. Mg cede dos electrones y dos átomos de Cl los aceptan, formando el compuesto iónico  $\text{MgCl}_2$ .



#### Cuestión 2 · Ácidos y bases conjugadas

Por el valor de  $K_a$ , de menor a mayor acidez:  $\text{HCN} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{HF}$ . A igual concentración, HCN produce menos  $\text{H}^+$  y presenta el pH mayor. La base conjugada más débil corresponde al ácido más fuerte, HF:

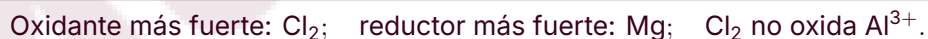
$$K_b(\text{F}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}.$$

La base conjugada más fuerte es  $\text{CN}^-$ . La reacción ácido-base con HF es:



#### Cuestión 3 · Potenciales de reducción

Las semirreacciones, escritas como reducciones, son  $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$ ,  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$  y  $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ . El oxidante más fuerte es la especie oxidada del par de mayor potencial:  $\text{Cl}_2$ . El reductor más fuerte es la forma reducida del par de potencial más negativo: Mg.  $\text{Cl}_2$  no puede oxidar  $\text{Al}^{3+}$ , porque ambas especies están ya en sus formas oxidadas; además, el proceso inverso de reducción de  $\text{Cl}_2$  no tiene un reductor que le ceda electrones.



#### Problema 1 · Equilibrio entre $\text{NO}_2$ y $\text{N}_2\text{O}_4$

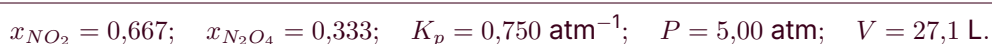
La mezcla tiene 184 g de cada especie. Con masas molares 46 y 92 g/mol, hay 4 mol de  $\text{NO}_2$  y 2 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; así,  $x_{\text{NO}_2} = 4/6 = 0,667$  y  $x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,333$ . Para la reacción  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  a 1 atm:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{1/3}{(2/3)^2} = 0,750 \text{ atm}^{-1}.$$

Reducir a la mitad los 4 mol de  $\text{NO}_2$  significa que se dimeriza 1 mol: quedan 2 mol de  $\text{NO}_2$ , 3 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y 5 mol totales. Sus fracciones molares son 0,4 y 0,6. Aplicando el  $K_p$  constante:

$$0,750 = \frac{0,6P}{(0,4P)^2} \implies P = 5,00 \text{ atm}.$$

El volumen final es  $V = nRT/P = (5)(0,082)(330)/5 = 27,1 \text{ L}$ . Los valores  $0,735 \text{ atm}^{-1}$  y  $5,1 \text{ atm}$  impresos se obtienen al redondear antes las fracciones molares; manteniendo las fracciones exactas se obtiene  $0,750 \text{ atm}^{-1}$  y  $5,00 \text{ atm}$ .



## Problema 2 · Reacción termita

La entalpía estándar es la suma de entalpías de formación de productos menos reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1662 - (-836) = -826 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La masa molar del óxido de hierro(III) es 160 g/mol, por lo que 16 g son 0,100 mol. Reaccionan con aluminio suficiente y desprenden  $Q = 0,100(-826) = -82,6 \text{ kJ}$ . La proporción con alúmina es 1:1, de modo que se forman 0,100 mol, es decir,  $0,100(102) = 10,2 \text{ g}$ .

|                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H_r^\circ = -826 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q = -82,6 \text{ kJ}; \quad m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10,2 \text{ g}.$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## Prueba general · Opción B

### Cuestión 1 · Entalpía, energía interna y entropía

Para gases ideales,  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ . En (I),  $\Delta n_g = 3 - 1 = 2$ , de modo que  $\Delta H_I = \Delta U_I + 2RT$ ; en (II),  $\Delta n_g = 2 - 2 = 0$ , luego  $\Delta H_{II} = \Delta U_{II}$ . La variación de entropía será normalmente mayor para (I), donde aumenta el número de moles gaseosos de uno a tres, que para (II), donde se conserva.

$$\Delta H_I = \Delta U_I + 2RT; \quad \Delta H_{II} = \Delta U_{II}; \quad \Delta S_I > \Delta S_{II} \text{ cualitativamente.}$$

### Cuestión 2 · Descomposición del bicarbonato

En  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  los sólidos no aparecen en la expresión:

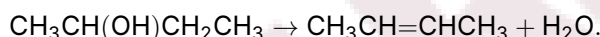
$$K_p = p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Como la reacción es endotérmica, al elevar la temperatura se desplaza hacia los productos. Añadir más bicarbonato sólido no cambia el equilibrio mientras quede sólido presente. Retirar  $\text{CO}_2$  hace que el sistema se desplace a la derecha para reponerlo.

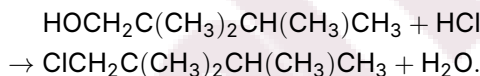
$$K_p = p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}; \quad T \uparrow \text{ favorece productos; más sólido no desplaza; retirar } \text{CO}_2 \text{ favorece productos.}$$

### Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

- Deshidratación del 2-butanol: se obtiene mayoritariamente but-2-eno y agua.



- Sustitución del grupo OH por Cl; se forma 1-cloro-2,2,3-trimetilbutano.



- Oxidación del etanal:  $\text{CH}_3\text{CHO} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ ; producto: ácido etanoico.
- Esterificación:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; productos: etanoato de propan-2-ilo y agua.

$$\text{But-2-eno; 1-cloro-2,2,3-trimetilbutano; ácido etanoico; etanoato de propan-2-ilo.}$$

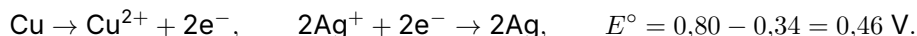
### Problema 1 · Disoluciones de KOH

La masa molar de KOH es 56 g/mol; 1,4 g en 0,25 L corresponden a  $C = 0,100 \text{ M}$ . Por ser base fuerte,  $[\text{OH}^-] = 0,100 \text{ M}$ ,  $\text{pOH}=1$  y  $\text{pH}=13$ . En 20 mL hay 0,0020 mol; al diluir a 1 L,  $[\text{OH}^-] = 0,0020 \text{ M}$  y  $\text{pH}=14 - 2,699 = 11,301$ . En otros 20 mL hay 0,0020 mol de  $\text{OH}^-$ . Se añaden  $0,005(0,12) = 0,00060 \text{ mol}$  de HCl; sobran 0,00140 mol en 25 mL,  $[\text{OH}^-] = 0,0560 \text{ M}$  y  $\text{pH}=12,748$ . Para neutralizar 25 mL de la disolución inicial, se requieren 0,00250 mol de  $\text{HNO}_3$ ; a 0,16 M,  $V = 15,6 \text{ mL}$ .

$$\text{pH} = 13; \quad \text{pH}_{\text{diluida}} = 11,301; \quad \text{pH}_{\text{mezcla}} = 12,748; \quad V_{\text{HNO}_3} = 15,6 \text{ mL}.$$

### Problema 2 · Oxidación de cobre con plata

Con  $\text{Zn}^{2+}$ , la reacción posible  $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$  tendría  $E^\circ = -0,76 - 0,34 = -1,10 \text{ V}$  y no es espontánea. Con  $\text{Ag}^+$ :



Es espontánea. En 100 mL de  $\text{AgNO}_3$  1 M hay 0,100 mol  $\text{Ag}^+$ ; hacen falta 0,0500 mol Cu, cuya masa es 3,175 g.

$$\text{Reacciona con } \text{Ag}^+; \quad E^\circ = 0,46 \text{ V}; \quad m(\text{Cu}) = 3,175 \text{ g}.$$

## Prueba específica · Opción A

### Cuestión 1 · Enlaces y geometría

KCl presenta enlace iónico; el agua y el cloro son moléculas covalentes; el sodio sólido tiene enlace metálico. Las estructuras de Lewis de las moléculas covalentes son  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  (O con dos pares libres) y  $\text{Cl} - \text{Cl}$  (cada Cl con tres pares libres). Los enlaces O-H son polares y la molécula de agua es angular, por lo que los dipolos no se anulan;  $\text{Cl}_2$  es apolar porque los dos átomos son iguales. El sodio conduce por sus electrones deslocalizados; KCl sólido no conduce, pero sí fundido o disuelto; el agua pura conduce muy poco y el cloro no conduce.

KCl: iónico;  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2$ : covalentes; Na: metálico;  $\text{H}_2\text{O}$  angular y polar.

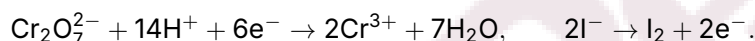
### Cuestión 2 · Hidrólisis de sales

$\text{KBr} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Br}^-$  procede de base fuerte y ácido fuerte, así que es neutra. En  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , el anión hidroliza:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ; la disolución es básica. En  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$  y el medio es básico. En  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ; el nitrato no hidroliza, así que la disolución es ácida.

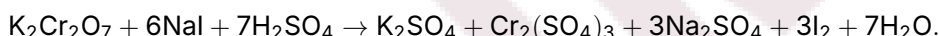
KBr : neutra;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  : básicas;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  : ácida.

### Cuestión 3 · Oxidación de yoduro por dicromato

En medio ácido, el dicromato se reduce y el yoduro se oxida:



La reacción iónica global es  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$ . El dicromato es el oxidante y el yoduro el reductor. Para oxidar cloruro,  $E^\circ = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ V}$ ; por tanto, no es espontáneo.



El dicromato oxida  $\text{I}^-$ , pero no  $\text{Cl}^-$ .

### Problema 1 · Combustión del etanol

La combustión ajustada es  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Con entalpías de formación:

$$\Delta H_c^\circ = [2(-393,5) + 3(-285,8)] - (-277,6) = -1366,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

100 L de  $\text{CO}_2$  a 1 atm y 298 K son  $n = PV/(RT) = 4,09 \text{ mol}$ ; se requieren  $4,09/2 = 2,045 \text{ mol}$  de etanol. El calor del sistema es  $Q = 2,045(-1366,8) = -2795 \text{ kJ}$ . Una molécula de etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene cinco enlaces C-H, uno C-C, uno C-O y uno O-H. La energía total por mol de moléculas es

$$5(414) + 347 + 351 + 460 = 3228 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Por molécula son  $3228 \cdot 10^3 / N_A = 5,36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ; al dividir entre  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}$ , resultan 33,5 eV. El valor impreso de  $10^{-9} \text{ eV}$  no es compatible con la conversión de unidades.

$$Q \approx -2,80 \cdot 10^3 \text{ kJ}; \quad E_{\text{enlaces}} \approx 33,5 \text{ eV por molécula}.$$

### Problema 2 · Equilibrio de síntesis de amoníaco

La reacción es  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ . Si se forman 1,6 mol de  $\text{NH}_3$ , el avance es 0,8 mol; quedan  $n(\text{N}_2) = 3,2 - 0,8 = 2,4 \text{ mol}$  y  $n(\text{H}_2) = 3,0 - 2,4 = 0,6 \text{ mol}$ . A 14 L y 473 K,  $p_i = n_i RT/V$ :

$$p_{\text{N}_2} = 6,65, \quad p_{\text{H}_2} = 1,66, \quad p_{\text{NH}_3} = 4,43 \text{ atm}.$$

Las concentraciones son 2,4/14, 0,6/14 y 1,6/14 M. Por tanto:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \approx 9,62 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2}.$$

Aquí  $\Delta n_g = -2$ , luego  $K_p = K_c(RT)^{-2} \approx 0,64 \text{ atm}^{-2}$ .

$$n(\text{N}_2) = 2,4; \quad n(\text{H}_2) = 0,6; \quad K_c \approx 9,62 \cdot 10^2; \quad K_p \approx 0,64 \text{ atm}^{-2}.$$

## Prueba específica · Opción B

### Cuestión 1 · Propiedades periódicas

El electrón más externo del sodio ocupa 3s, así que un conjunto de números cuánticos es  $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$ . En el período 3 el radio disminuye hacia la derecha:  $r(\text{Cl}) < r(\text{Si}) < r(\text{Mg}) < r(\text{Na})$ . La primera energía de ionización varía en sentido opuesto:  $E_I(\text{Na}) < E_I(\text{Mg}) < E_I(\text{Si}) < E_I(\text{Cl})$ .  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  tienen configuración de Ne; Si conserva  $[\text{Ne}]3s^23p^2$  y  $\text{Cl}^-$  tiene configuración de Ar.

$$(3, 0, 0, +\frac{1}{2})_{\text{Na}}; \quad r : \text{Cl} < \text{Si} < \text{Mg} < \text{Na}; \quad E_I : \text{Na} < \text{Mg} < \text{Si} < \text{Cl}.$$

### Cuestión 2 · Termodinámica y cinética del proceso Haber

Para  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ :

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) - 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) < 0.$$

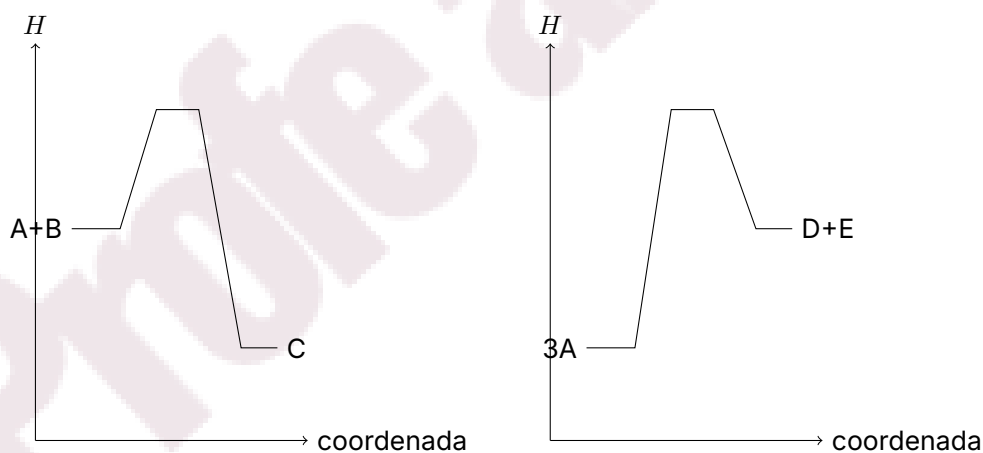
La formación de amoníaco es exotérmica y reduce los moles gaseosos; termodinámicamente, el equilibrio favorece productos a baja temperatura y presión alta. Cinéticamente, una temperatura alta aumenta la constante de velocidad y acelera el acercamiento al equilibrio. Si la mezcla parte de proporciones estequiométricas y  $\alpha$  es la fracción de  $\text{N}_2$  reaccionada,  $n_{\text{tot}} = 4 - 2\alpha$ ; las presiones parciales dan

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2(4 - 2\alpha)^2}{27(1 - \alpha)^4 P^2}.$$

Exotérmica; favorecida en equilibrio a baja  $T$  y presión alta; cinéticamente más rápida a alta  $T$ .

### Cuestión 3 · Diagramas de entalpía

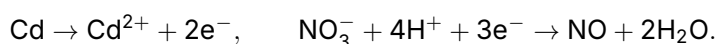
En (I),  $\Delta H = -145 \text{ kJ}$ , así que los productos quedan más bajos que los reactivos. En (II),  $\Delta H = +250 \text{ kJ}$ , por lo que los productos quedan más altos. Si además  $\Delta S < 0$ , para (I)  $\Delta G = -145 - T\Delta S$  puede ser negativa a baja temperatura; para (II),  $\Delta G = 250 - T\Delta S$  es positiva a toda temperatura, ya que  $-T\Delta S > 0$ . Por ello la reacción II no puede ser espontánea.



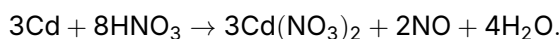
II no puede ser espontánea a ninguna temperatura.

### Problema 1 · Reacción del cadmio con ácido nítrico

El cadmio se oxida y el nitrato se reduce a NO:



Al igualar electrones se obtiene  $3\text{Cd} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . La ecuación molecular es:



El potencial es  $0,96 - (-0,40) = 1,36 \text{ V}$ , positivo. Para  $20,2 \text{ g Cd}$  hay  $20,2/112 = 0,1804 \text{ mol}$ ; la proporción exige  $8/3 \text{ mol de HNO}_3$  por mol Cd, es decir,  $0,481 \text{ mol}$ . En  $12 \text{ M}$ :

$$V = 0,481/12 = 0,0401 \text{ L} = 40,1 \text{ mL}.$$

$$E^{\circ} = 1,36 \text{ V}; \quad V(\text{HNO}_3 \text{ 12M}) = 40,1 \text{ mL.}$$

### Problema 2 · Disociación de ácido cianhídrico

El grado de ionización es  $0,16\% = 0,0016$ . En una disolución  $0,2 \text{ M}$ ,  $[H^+] = C_0\alpha = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , y  $[HCN]_{eq} = 0,19968 \text{ M}$ . Por tanto:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{(3,2 \cdot 10^{-4})^2}{0,19968} = 5,13 \cdot 10^{-7}.$$

El pH es  $-\log(3,2 \cdot 10^{-4}) = 3,495$  y  $[OH^-] = 10^{-14}/[H^+] = 3,13 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ . La clave impresa parece haber usado  $1,6\%$  en vez de  $0,16\%$ , pues sus pH y  $K_a$  difieren por potencias de diez.

$$K_a = 5,13 \cdot 10^{-7}; \quad \text{pH} = 3,495; \quad [OH^-] = 3,13 \cdot 10^{-11} \text{ M.}$$