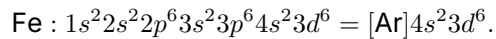


Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, ácido-base y equilibrio

Cuestión 1 · Configuración electrónica y tabla periódica

La configuración termina en $3d^6$, por lo que corresponde al hierro, $Z = 26$:

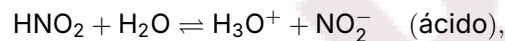
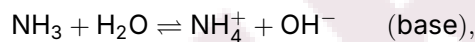
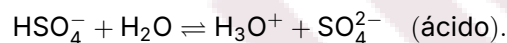


Está en el periodo 4 (mayor número cuántico principal ocupado) y en el grupo 8. Es un metal de transición y conduce la electricidad en estado sólido gracias a sus electrones deslocalizados.

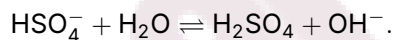
- a) Falsa: no es del grupo 17, sino del grupo 8.
- b) Falsa: pertenece al periodo 4, no al 3.
- c) Verdadera: el hierro metálico conduce la corriente eléctrica.
- d) Falsa: para $l = 1$, el número cuántico magnético debe ser $m_l = -1, 0$ o 1 . El valor -2 no está permitido.

Problema 1 · Equilibrios ácido-base

a) Un ácido cede un protón al agua y una base lo acepta. Así, el ácido nitroso y el ion hidrogenosulfato pueden ceder protones, mientras que el amoníaco los acepta:



El ion HSO_4^- es anfótero, pues también puede aceptar un protón del agua:



b) A igual concentración, el ácido salicílico, con $K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$, se ioniza más que el acético, cuyo $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Produce más H_3O^+ , por lo que tiene menor pH.

c) Para $C = 0,45 \text{ M}$, sea $x = [\text{OH}^-]$ en el equilibrio $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Entonces

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad x^2 + K_b x - K_b C = 0.$$

La raíz positiva es $x = 2,83 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Por tanto,

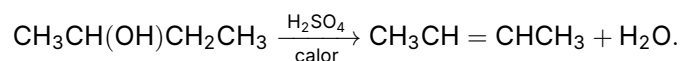
$$pOH = -\log x = 2,55, \quad pH = 14 - pOH = 11,45.$$

Con los datos impresos se obtiene $pH \simeq 11,45$; el valor orientativo del enunciado (11,28) no coincide.

Cuestión 2 · Isomería y reacciones orgánicas

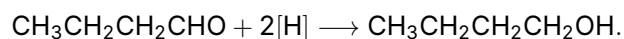
a) Dos isómeros de función de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ son propanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, y propanona, CH_3COCH_3 : uno es un aldehído y el otro una cetona.

b) Al calentar butan-2-ol con ácido sulfúrico se elimina agua. Según la regla de Zaitsev, predomina el alqueno más sustituido, but-2-eno:



Es una reacción de eliminación; también puede formarse but-1-eno en menor proporción.

c) La reducción de un aldehído da un alcohol primario. El butanal se reduce a butan-1-ol:



Problema 2 · Equilibrio de disociación

Tomamos como base un mol inicial de AB_3 . Si $\alpha = 0,65$, en $\text{AB}_3 \rightleftharpoons \text{AB}_2 + \frac{1}{2}\text{B}_2$ quedan $1 - \alpha$ mol de AB_3 , se forman α mol de AB_2 y $\alpha/2$ mol de B_2 . El total es $1 + \alpha/2 = 1,325$ mol. Las presiones parciales son las

fracciones molares por la presión total:

$$p_{AB_3} = \frac{0,35}{1,325}(0,25) = 0,0660 \text{ atm},$$
$$p_{AB_2} = \frac{0,65}{1,325}(0,25) = 0,1226 \text{ atm},$$
$$p_{B_2} = \frac{0,325}{1,325}(0,25) = 0,0613 \text{ atm}.$$

La expresión de la constante respeta los coeficientes estequiométricos:

$$K_p = \frac{p_{AB_2} p_{B_2}^{1/2}}{p_{AB_3}} = 0,462.$$

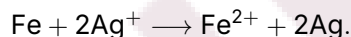
Como $\Delta n_g = 1 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}$, se cumple $K_p = K_c(RT)^{1/2}$:

$$K_c = \frac{0,462}{\sqrt{0,082 \cdot 298}} = 9,31 \cdot 10^{-2}.$$

Cuestión 3 · Reacciones de desplazamiento metálico

a) En ácido clorhídrico, los protones pueden reducirse a hidrógeno ($E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V}$). Un metal se disuelve espontáneamente si su oxidación acoplada a esa reducción tiene potencial positivo; esto sucede para los metales con potencial estándar de reducción negativo. De la lista, se disuelven Na, Zn, Fe, Mn, mientras que Cu y Ag no lo hacen.

b) Para depositar un metal sobre el hierro, el hierro debe oxidarse y el catión añadido reducirse. El potencial de celda es $E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ(M^{n+}/M) - E_{\text{red}}^\circ(Fe^{2+}/Fe)$. Para plata vale $0,80 - (-0,44) = 1,24 \text{ V} > 0$, por lo que



La reacción es espontánea y se deposita Ag. Para Zn y Mn se obtienen, respectivamente, $-0,32 \text{ V}$ y $-0,74 \text{ V}$; en esos casos no se forma una capa metálica.

Opción B · Tendencias periódicas, cinética y electrólisis

Cuestión 1 · Magnesio y cloro

a) El magnesio pierde dos electrones y el cloro gana uno:



b) El electrón más externo del Mg está en $3s$; sus números cuánticos pueden ser $(n, l, m_l, m_s) = (3, 0, 0, -\frac{1}{2})$ para el segundo electrón del orbital.

c) Ambos están en el periodo 3. El radio disminuye de izquierda a derecha al aumentar la carga nuclear efectiva; por ello, el orden creciente es $r(Cl) < r(Mg)$.

d) La primera energía de ionización aumenta generalmente a lo largo del periodo. Por tanto, $E_i(Mg) < E_i(Cl)$.

Cuestión 2 · Ley de velocidad

La ley de velocidad viene dada por los órdenes experimentales, no por los coeficientes de la ecuación:

$$v = k[A][B]^2.$$

Para $3A + B \rightarrow 2C + D$, la velocidad de reacción y las velocidades de cambio de las concentraciones se relacionan así:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}.$$

Por tanto, $-d[B]/dt = \frac{1}{3}(-d[A]/dt)$: la desaparición de B no es el doble, sino un tercio de la desaparición de A.

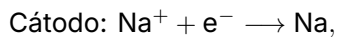
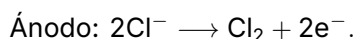
Como v se mide en $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, las unidades de k son

$$[k] = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

La diferencia entre energías de activación es $E_{a,\text{directa}} - E_{a,\text{inversa}} = -27 \text{ kJ mol}^{-1}$, igual a ΔH ; la reacción directa es exotérmica, no endotérmica. Si se duplica el volumen a temperatura constante, las concentraciones se reducen a la mitad y, manteniendo k , la velocidad queda multiplicada por $(1/2)(1/2)^2 = 1/8$.

Problema 1 · Electrólisis de NaCl fundido

En el cátodo ocurre la reducción y en el ánodo la oxidación:



La reacción global no es espontánea. Con los potenciales de reducción, el potencial mínimo ideal que debe vencer la fuente es

$$E_{\text{necesario}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = 1,36 - (-2,71) = 4,07 \text{ V}.$$

Para producir un mol de Cl_2 hacen falta dos moles de electrones. Por la ley de Faraday, $Q = n(e^-)F$, y $Q = It$:

$$t = \frac{2F}{I} = \frac{2(96485)}{10} = 19297 \text{ s} \simeq 5,36 \text{ h}.$$

Problema 2 · Disolución comercial y neutralización

a) En un litro de ácido comercial hay $1,84 \cdot 1000 \cdot 0,964 \text{ g}$ de H_2SO_4 . Con $M = 98 \text{ g mol}^{-1}$, su concentración es

$$C = \frac{1840(0,964)}{98} = 18,1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Para preparar 0,200 L a 0,5 M se necesitan $n = CV = 0,100 \text{ mol}$. Usando $C_1V_1 = C_2V_2$:

$$V_1 = \frac{(0,5)(0,200)}{18,1} = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,52 \text{ mL}.$$

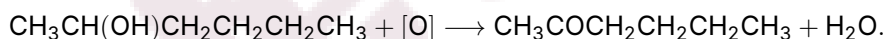
b) Consideramos los dos protones del ácido sulfúrico neutralizados. La mezcla contiene $2(0,025)(0,1) = 0,0050 \text{ mol}$ de equivalentes ácidos y $(0,050)(0,5) = 0,0250 \text{ mol}$ de OH^- . Sobran 0,0200 mol de base en 0,075 L:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,0200}{0,075} = 0,2667 \text{ M}, \quad p\text{OH} = 0,574, \quad p\text{H} = 13,43.$$

Cuestión 3 · Nomenclatura y oxidación orgánica

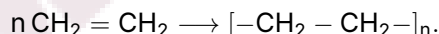
a) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$ es pent-3-en-1-ol; $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ es pentano-2,4-diona.

b) El permanganato en medio ácido oxida el hexan-2-ol, un alcohol secundario, a cetona. Representamos el oxidante como [O]:



El reactivo es hexan-2-ol y el producto es hexan-2-ona; se trata de una oxidación.

c) El polímero procede de la adición de eteno, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$:



El producto es polietileno y la reacción es una polimerización por adición.