

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Configuración, termoquímica y electroquímica

Cuestión 1 · Propiedades de As, Br y Sr

- A ($Z = 33$), As: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$; el ion más estable en un modelo iónico es As^{3-} , al completar $4p^6$.
- B ($Z = 35$), Br: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$; forma Br^- .
- C ($Z = 38$), Sr: $[\text{Kr}]5s^2$; forma Sr^{2+} .

Al ganar electrones, As y Br forman aniones de mayor radio que sus átomos, porque aumenta la repulsión entre electrones y la nube se expande. Al perder dos electrones, Sr^{2+} es menor que Sr, pues desaparece el nivel externo $5s$. La energía de ionización suele aumentar hacia la derecha y hacia arriba; Sr está más abajo y a la izquierda que As, y Br es más electronegativo y más pequeño:

$$E_i(\text{Sr}) < E_i(\text{As}) < E_i(\text{Br}).$$

Problema 1 · Entalpía de formación del hexano

Para la combustión $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + \frac{19}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, la ley de Hess da

$$\Delta H_c^\circ = 6\Delta H_c^\circ(\text{C}) + 7\Delta H_c^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}).$$

Despejando:

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 6(-393,1) + 7(-285,8) - (-4192,0) = -167,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La formación de un mol de hexano consume 7 mol de H_2 y libera 167,2 kJ. Si se liberan 30 kJ, se forman $30/167,2 = 0,1794$ mol de hexano, así que

$$n(\text{H}_2) = 7(0,1794) = 1,256 \text{ mol}.$$

$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})) = -167,2 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad n(\text{H}_2) = 1,256 \text{ mol}$

Opción A · Pila y equilibrio ácido-base

Cuestión 2 · Pila de hidrógeno y cobre

El electrodo estándar de hidrógeno tiene $E^\circ = 0 \text{ V}$ y la pareja Cu^{2+}/Cu tiene $E^\circ = +0,34 \text{ V}$. El cobre se reduce en el cátodo y el hidrógeno se oxida en el ánodo; por tanto,

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = 0,34 - 0 = +0,34 \text{ V}.$$

- a) Verdadera: $E_{\text{pila}}^\circ = +0,34 \text{ V}$.
- b) Falsa: el electrodo de hidrógeno es el ánodo.
- c) Verdadera: Cu^{2+} tiene mayor tendencia a reducirse porque su potencial de reducción es más positivo.
- d) Verdadera: H_2 se oxida a H^+ en el ánodo.

Problema 2 · Ácido yódico y neutralización

La masa molar de HIO_3 es $1 + 126,9 + 3(16) = 175,9 \text{ g/mol}$. La disolución contiene

$$C_0 = \frac{1,759/175,9}{0,200} = 0,0500 \text{ M}.$$

Del pH se obtiene $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,395} = 0,04027 \text{ M}$. Para $\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$:

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{(0,04027)^2}{0,0500 - 0,04027} = 0,167.$$

En 20 mL hay $0,0500(0,020) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de ácido. Los 10 mL de NaOH 0,1 M aportan también $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de OH^- . Se alcanza el punto de equivalencia y queda IO_3^- , base conjugada de un ácido débil; su hidrólisis hace que la disolución sea ligeramente básica (aunque, por el K_a relativamente alto, el pH queda muy próximo a 7).

$K_a(\text{HIO}_3) = 0,167;$	en equivalencia, disolución ligeramente básica
------------------------------	--

Cuestión 3 · Formulación y nomenclatura

- a) 3,4-dimetilpent-1-ino: $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$.
- b) Dietilamina: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$.
- c) Tomando "metilbutanona" como 3-metilbutan-2-ona: $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. El nombre del enunciado no fija la posición del metilo ni del carbonilo, por lo que requiere esa interpretación.
- d) Ácido fosforoso: H_3PO_3 .
- e) Tetracloruro de estaño: SnCl_4 .
- f) KMnO_4 : permanganato de potasio.
- g) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: sulfato de aluminio.
- h) HBrO_4 : ácido perbrómico.
- i) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$: 3-metilbut-1-eno.
- j) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$: etoxietano (éter dietílico).

Opción B · Enlace, redox y espontaneidad

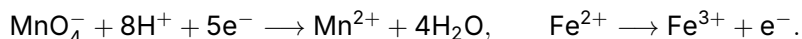
Cuestión 1 · Estructuras de Lewis y geometría

- CO_3^{2-} : tres estructuras resonantes equivalentes, cada una con un $\text{C}=\text{O}$ y dos $\text{C}-\text{O}^-$; geometría trigonal plana.
- CS_2 : $\text{S} = \text{C} = \text{S}$, lineal.
- SiCl_4 : Si forma cuatro enlaces sencillos $\text{Si}-\text{Cl}$; geometría tetraédrica.
- NCl_3 : N forma tres enlaces $\text{N}-\text{Cl}$ y tiene un par libre; geometría piramidal trigonal.

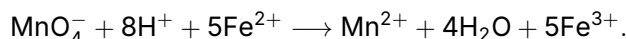
SiCl_4 es simétrica y sus dipolos se compensan, por lo que es apolar. NCl_3 es piramidal, así que los dipolos no se cancelan y tiene momento dipolar.

Problema 1 · Oxidación de Fe(II) con permanganato

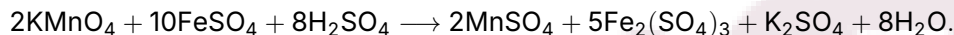
En medio ácido, MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} y Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} :



Multiplicamos la oxidación del hierro por 5 y sumamos:



Al reincorporar los iones espectadores, la ecuación molecular ajustada es



En 30 mL de FeSO_4 0,05 M hay $0,030(0,05) = 1,50 \cdot 10^{-3}$ mol Fe^{2+} . Se necesitan cinco Fe^{2+} por cada MnO_4^- :

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{1,50 \cdot 10^{-3}}{5} = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}, \quad V = \frac{n}{C} = \frac{3,00 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 0,0150 \text{ L}.$$

$V(\text{KMnO}_4) = 15,0 \text{ mL}$

Cuestión 2 · Temperatura y espontaneidad

La espontaneidad depende de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

- **a)** $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$: $\Delta H > 0$ y aumentan los moles gaseosos, así que $\Delta S > 0$. Será espontánea a temperaturas altas.
- **b)** $2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$: $\Delta H < 0$ y se forman gases a partir de sólidos, luego $\Delta S > 0$. Es espontánea a cualquier temperatura.
- **c)** $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NCl}_3(\text{l})$: $\Delta H > 0$ y se consumen gases para formar líquido, por lo que $\Delta S < 0$. No es espontánea a ninguna temperatura.
- **d)** $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $\Delta H < 0$ y disminuye el desorden al pasar de gases a líquido, así que $\Delta S < 0$. Será espontánea a temperaturas bajas.

Opción B · Equilibrio y química orgánica

Problema 2 · Equilibrio de disociación del N_2O_4

La cantidad total de gas en el equilibrio se obtiene de $PV = nRT$:

$$n_{\text{total}} = \frac{(3,33)(5)}{(0,082)(323)} = 0,6286 \text{ mol.}$$

Sea x el avance de $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Partimos de 0,375 mol y en equilibrio hay $0,375 + x$ mol gaseosos; por tanto, $x = 0,2536$ mol. Así,

$$n(N_2O_4) = 0,1214, \quad n(NO_2) = 0,5073 \text{ mol.}$$

En 5 L:

$$[N_2O_4] = 0,02427 \text{ M}, \quad [NO_2] = 0,10145 \text{ M}, \quad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0,424 \text{ M.}$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 1$, $K_p = K_c RT = (0,424)(0,082)(323) = 11,23 \text{ atm}$. Las presiones parciales son

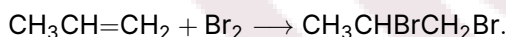
$$p_{N_2O_4} = [N_2O_4]RT = 0,643 \text{ atm}, \quad p_{NO_2} = [NO_2]RT = 2,687 \text{ atm.}$$

Suman la presión total de 3,33 atm. Las presiones parciales publicadas no suman la presión total dada y no reproducen las constantes calculadas.

$K_c = 0,424 \text{ M}; \quad K_p = 11,23 \text{ atm}; \quad p_{N_2O_4} = 0,643, \quad p_{NO_2} = 2,687 \text{ atm}$
--

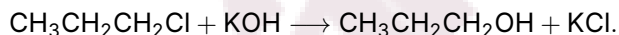
Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

a) Adición de bromo al propeno:



Propeno + bromo $\rightarrow$ 1,2-dibromopropano.

b) Sustitución en disolución acuosa:



1-cloropropano + hidróxido de potasio $\rightarrow$ propan-1-ol + cloruro de potasio.

c) Polimerización por adición: $n CH_2=CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$. Eteno $\rightarrow$ polieteno (polietileno).

d) Alquilación del amoniaco con exceso de amoniaco: $CH_3CH_2I + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + NH_4I$. Yodoetano + amoniaco $\rightarrow$ etanamina + yoduro de amonio.

e) Oxidación enérgica del etanol: $CH_3CH_2OH + 2[O] \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$. Etanol + permanganato en medio ácido $\rightarrow$ ácido etanoico + agua.