

Resolución razonada de todas las cuestiones y problemas del enunciado.

Cuestión A.1 · Elementos y energía de ionización

a) Identificación

El nitrogenoide del periodo 3 es el fósforo; el elemento de $Z = 11$ es sodio; el elemento con dos electrones en $3p$ es silicio; y el elemento del periodo 2 y grupo 15 es nitrógeno.

$$A = \text{P}, \quad B = \text{Na}, \quad C = \text{Si}, \quad D = \text{N}.$$

b) Configuraciones electrónicas

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

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

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

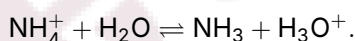
$$\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3.$$

c) Segunda energía de ionización

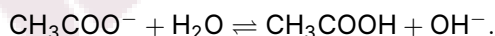
La primera energía de ionización de Na deja Na^+ con configuración estable de gas noble, [Ne]. La segunda ionización debe extraer un electrón de una capa interna. En cambio, al ionizar P por primera vez se extrae un electrón de $3p$, y la segunda también elimina un electrón de esa capa externa. Por eso $I_2(\text{P}) < I_2(\text{Na})$: la afirmación es verdadera. **d) Compuesto entre A y B**

P forma P^{3-} y Na forma Na^+ ; para neutralizar las cargas se necesitan tres iones sodio por cada fósforo. El compuesto es Na_3P , fosforo de sodio. En estado fundido sus iones pueden desplazarse, así que conduce la corriente eléctrica. **Cuestión A.2 · Ácido-base de las disoluciones**

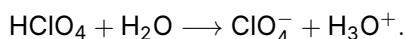
a) Ion amonio



El ion amonio es el ácido conjugado de la base débil amoníaco; produce H_3O^+ y la disolución es ácida. **b) Acetato**

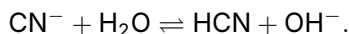


El acetato es base conjugada de un ácido débil; genera OH^- y da una disolución básica. **c) Ácido perclórico**



El ácido perclórico es fuerte y la disolución es ácida. **d) Cianuro de potasio**

El KCN se disocia completamente: $\text{KCN} \rightarrow \text{K}^+ + \text{CN}^-$. El potasio no hidroliza; el cianuro sí:



La disolución es básica. Para comparar las bases conjugadas usamos $K_b = K_w/K_a$:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-5},$$

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

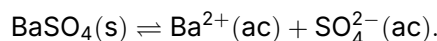
Como $K_b(\text{CN}^-)$ es mayor, KCN es la disolución de mayor basicidad a igual concentración.

Problema A.3 · Precipitación de sulfato de bario

El volumen final es 0,500 L. Tras mezclar, las concentraciones antes de precipitar son

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,250 \cdot 3,0 \cdot 10^{-2}}{0,500} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,250 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3}}{0,500} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

a) Equilibrio de solubilidad



b) Comprobación de la precipitación

El producto iónico inicial es $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,00 \cdot 10^{-3})(1,50 \cdot 10^{-2}) = 1,50 \cdot 10^{-5}$. Como $Q > K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, la mezcla está sobresaturada y precipita BaSO_4 . **c) Efecto del sulfato de amonio**

Al añadir sulfato aumenta $[\text{SO}_4^{2-}]$, ion común. El equilibrio se desplaza hacia el sólido, de modo que la solubilidad del sulfato de bario disminuye. **Cuestión A.4 · Potenciales y redox**

a) Pila de menor ΔG°

Se cumple $\Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$; por tanto, el proceso de menor energía libre corresponde al mayor potencial de pila positivo. Se combina el mayor potencial de reducción, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (1,61 V), con el menor, Zn^{2+}/Zn (-0,76 V):

$$E_{\text{pila}}^\circ = 1,61 - (-0,76) = 2,37 \text{ V}.$$

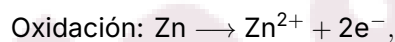
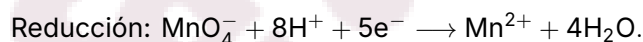
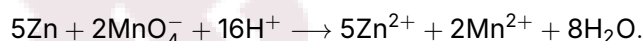
b) ¿Se deteriora un recipiente de zinc?

El permanganato se reduce y el zinc del recipiente se oxida. El potencial de la reacción es

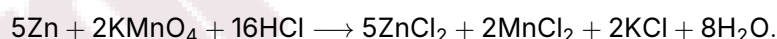
$$E_{\text{celda}}^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,51 - (-0,76) = 2,27 \text{ V} > 0.$$

Al ser positivo, la reacción es espontánea; el zinc se disuelve y el recipiente se deteriora. **c) Ajuste en medio ácido clorhídrico**

Las semirreacciones son la oxidación del zinc y la reducción del permanganato. Igualamos diez electrones para poder sumarlas:



Al escribir la ecuación molecular con HCl como medio ácido:



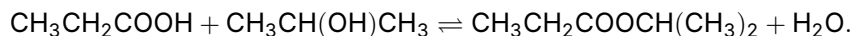
Cuestión A.5 · Compuestos orgánicos

a) Fórmulas semidesarrolladas

Propan-2-ol: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$,
Propanal: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$,
Etil metil éter: $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$,
Ácido propanoico: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

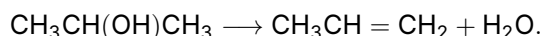
b) Formación de un éster

El ácido propanoico reacciona con propan-2-ol en una esterificación:



Se obtiene propanoato de propan-2-ilo y agua. **c) Formación de un alqueno**

Al calentar propan-2-ol con ácido sulfúrico se elimina agua entre carbonos contiguos:



Se forman propeno y agua; es una eliminación por deshidratación. **d) Isomería de función**

Propan-2-ol y etil metil éter tienen fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, pero uno es alcohol y el otro éter. Son isómeros de función. **Cuestión B.1 · Estructura molecular y solubilidad**

a) Hibridación de NF_3

El nitrógeno forma tres enlaces N-F y conserva un par libre: hay cuatro regiones electrónicas. Por ello, el modelo es sp^3 y tiene cuatro orbitales híbridos. Tres orbitales contienen un electrón cada uno y forman enlaces; el cuarto contiene el par libre (dos electrones). **b) Polaridad de NF_3**

La geometría molecular es piramidal trigonal. Los dipolos de los enlaces N-F no se cancelan, así que la molécula es polar. **c) Propan-2-ol en agua**

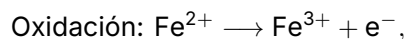
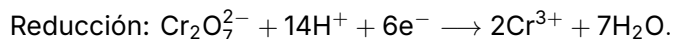
El grupo $-\text{OH}$ del propan-2-ol forma puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Al ser una molécula pequeña y polar, es soluble en agua. **Cuestión B.2 · Cinética química**

La ley experimental es $v = k[B]$; la velocidad no depende de $[A]$.

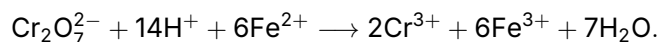
- a) Suponiendo condiciones iguales y factores preexponenciales comparables, el experimento 1 es más lento: su energía de activación es mayor (2 frente a 0,5 kJ mol^{-1}), de modo que la ecuación de Arrhenius da un valor menor de k . La entalpía de reacción es igual en ambos experimentos y no determina por sí sola la rapidez.
- b) Duplicar $[A]$ no cambia la velocidad porque A es de orden cero en la ley experimental.
- c) El orden total es 1. Como $[v] = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $[B] = \text{mol L}^{-1}$, las unidades de k son s^{-1} .
- d) Por Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/(RT)}$; al aumentar la temperatura aumenta k y, a concentraciones fijas, también la velocidad.

Problema B.3 · Redox entre dicromato y hierro(II)

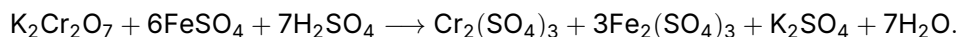
El hierro pasa de +2 a +3, así que Fe^{2+} es el reductor. El cromo pasa de +6 a +3, por lo que el dicromato es el oxidante. En medio ácido:



Multiplicamos la oxidación por 6 y sumamos:



La ecuación molecular ajustada es



La masa molar de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es $294,2 \text{ g mol}^{-1}$, y la de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $399,9 \text{ g mol}^{-1}$. Un mol de dicromato produce 3 mol de sulfato de hierro(III), por lo que

$$m_{\text{teórica}} = \frac{4,0}{294,2} \cdot 3 \cdot 399,9 = 16,31 \text{ g}.$$

El rendimiento experimental es

$$\eta = \frac{12,0}{16,31} \cdot 100 = 73,6\%.$$

$$\eta \simeq 73,6\%$$

Problema B.4 · Disociación del tetróxido de dinitrógeno

La masa molar de N_2O_4 es 92 g mol^{-1} , así que se introducen $n_0 = 138/92 = 1,50 \text{ mol}$. Si α es el grado de disociación:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n_0	0
$n_{\text{equilibrio}}$	$n_0(1 - \alpha)$	$2n_0\alpha$

a-b) Grado de disociación

Con $q = RT/V = 0,082 \cdot 303/50,0 = 0,4969 \text{ atm mol}^{-1}$, las presiones parciales son $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0(1 - \alpha)q$ y $p_{\text{NO}_2} = 2n_0\alpha q$. Entonces

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4n_0\alpha^2 q}{1 - \alpha} = 0,21.$$

Sustituyendo $n_0 = 1,50$ y resolviendo la ecuación se obtiene $\alpha = 0,2325$, es decir, 23,3%. Este valor se obtiene con los datos del enunciado; no coincide con el 26% que figura como resultado impreso.

$$\alpha \simeq 0,233 = 23,3\%$$

c) Efecto de reducir la presión

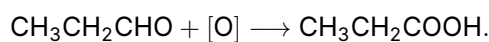
A temperatura constante, reducir la presión desplaza el equilibrio hacia el lado con más moles gaseosos. Como hay 2 moles de NO_2 por cada mol de N_2O_4 , aumenta la disociación y, por tanto, α aumenta.

Cuestión B.5 · Formulación y reacciones orgánicas

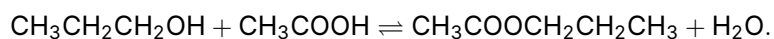
a) Nombres y fórmulas

- $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$: pent-3-in-2-ol.
- 1,3-pentanodiamina: $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
- Ácido propanodioico: $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

b) Oxidación del propanal



El propanal se oxida a ácido propanoico. **c) Esterificación**



El propan-1-ol y el ácido etanoico forman etanoato de propilo y agua; es una esterificación.