

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, equilibrio y ácido-base

Pregunta 1 · El elemento de número atómico 26

El elemento con ($Z = 26$) es el hierro, Fe.

a) Su configuración electrónica fundamental es



b) El hierro se encuentra en el grupo 8 y en el periodo 4. El periodo se obtiene del mayor número cuántico principal ocupado $n = 4$; en el bloque d , el grupo corresponde a la suma de los electrones $3d$ y $4s$, $6 + 2 = 8$.

c) A partir del número de átomos calculamos la cantidad de hierro y, después, su masa molar:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{7,55 \cdot 10^{22}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 0,1254 \text{ mol}, \quad M = \frac{m}{n} = \frac{7,00}{0,1254} = 55,8 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa atómica experimental es, por tanto, aproximadamente 55,8 u.

d) En estado puro, el hierro presenta enlace metálico: sus átomos forman una red cuyos electrones de valencia están deslocalizados.

Pregunta 2 · Verdadero o falso

a) Falsa. La espontaneidad depende de

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

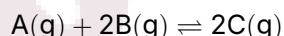
Una reacción endotérmica, con $\Delta H > 0$, puede ser espontánea si $\Delta S > 0$ y la temperatura es suficientemente alta, de modo que $T\Delta S > \Delta H$.

b) Falsa. Según la ecuación de Arrhenius,

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

Al aumentar la temperatura, aumenta la constante de velocidad k de la reacción directa. El carácter exotérmico afecta al equilibrio, pero no hace disminuir k .

c) Falsa. Para

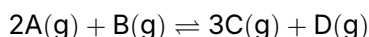


la variación del número de moles gaseosos es ($\Delta n_g = 2 - 3 = -1$), por lo que

$$K_p = K_c(RT)^{-1} = \frac{K_c}{RT};$$

en general, no son iguales.

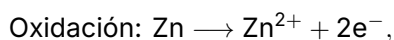
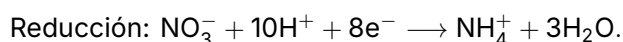
d) Falsa. En



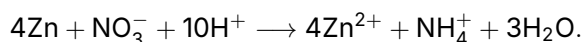
hay 3 moles gaseosos en los reactivos y 4 en los productos. Al aumentar la presión a temperatura constante, el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos moles gaseosos, es decir, hacia los reactivos. Por ello sí cambian las cantidades presentes en el equilibrio.

Problema 1 · Oxidación del cinc con ácido nítrico

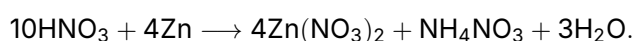
a) El cinc pasa de (0) a (+2), así que se oxida. El nitrógeno del nitrato pasa de (+5) a (-3) en el ion amonio, por lo que el nitrato se reduce. En medio ácido, las semirreacciones son



Multiplicamos la oxidación por 4 para intercambiar ocho electrones y sumamos:



Al expresar la reacción en forma molecular, los 10 protones proceden del ácido nítrico:



b) Comprobamos primero el reactivo limitante. La disolución comercial contiene

$$m(\text{HNO}_3) = (100 \text{ mL})(1,12 \text{ g mL}^{-1})(0,68) = 76,16 \text{ g},$$

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{76,16}{63,0} = 1,21 \text{ mol}, \quad n(\text{Zn}) = \frac{13,08}{65,4} = 0,200 \text{ mol}.$$

La proporción estequiométrica exige $(10/4 = 2,5)$ mol de ácido por mol de cinc; para $(0,200)$ mol de Zn bastan $(0,500)$ mol de (HNO_3) . El ácido está en exceso y el cinc es el reactivo limitante. De la ecuación, 4 mol de Zn producen 1 mol de nitrato de amonio:

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{0,200}{4} = 0,0500 \text{ mol}, \quad m = (0,0500)(80,0) = 4,00 \text{ g}.$$

Se obtienen $(4,00 \text{ g})$ de (NH_4NO_3) .

Problema 2 · Neutralización de un ácido monoprótico

a) Primero calculamos el pK_a y el pH pedido:

$$pK_a = -\log(2,5 \cdot 10^{-5}) = 4,602, \quad pH = pK_a - 2 = 2,602.$$

Así, en el equilibrio $(x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 10^{-pH} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ M})$. Si C_0 es la concentración inicial, la concentración de (HA) en el equilibrio es $C_0 - x$. Aplicando la expresión de la constante:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} \implies C_0 = x + \frac{x^2}{K_a} = 0,00250 + \frac{(0,00250)^2}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 0,2525 \text{ M}.$$

b) La neutralización es



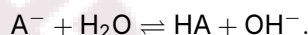
por lo que reacciona un mol de KOH por cada mol de ácido. En (100 mL) hay

$$n(\text{HA}) = C_0 V = (0,2525)(0,100) = 0,02525 \text{ mol}.$$

La masa molar del KOH es $(56,1 \text{ g mol}^{-1})$, luego

$$m(\text{KOH}) = (0,02525)(56,1) = 1,42 \text{ g}.$$

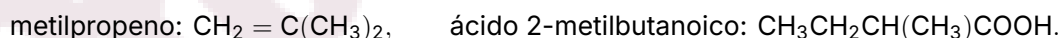
c) El pH final es básico. En el punto de equivalencia queda la sal (KA) , cuyo anión (A^-) , base conjugada de un ácido débil, reacciona con el agua:



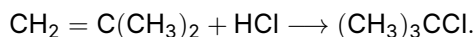
La formación de (OH^-) hace que $(pH > 7)$.

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

a) Las fórmulas semidesarrolladas son

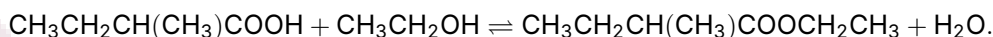


b) En la adición de HCl al doble enlace, el producto mayoritario se obtiene colocando el cloro en el carbono más sustituido:



El producto es 2-cloro-2-metilpropano. Se trata de una reacción de adición electrófila.

c) Un ácido carboxílico y un alcohol reaccionan formando un éster y agua:



El producto orgánico es 2-metilbutanoato de etilo y la reacción es una esterificación (reacción de condensación).

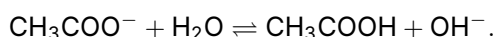
Opción B · Enlace, cinética, termoquímica y redox

Pregunta 1 · Verdadero o falso

- a) Falsa. En el etino, ($\text{HC} \equiv \text{CH}$), los dos carbonos comparten tres pares de electrones, correspondientes a un enlace triple.
- b) Verdadera. Las moléculas de agua forman enlaces de hidrógeno entre sí; para separarlas y vaporizar el líquido se necesita más energía que en el (H_2S), que no forma este tipo de enlaces con intensidad comparable.
- c) Verdadera. El (NaCl) disuelto se separa en iones móviles (Na^+) y (Cl^-), que transportan la corriente eléctrica.
- d) Falsa. En el diamante los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes en una red tridimensional; no existe enlace metálico.

Pregunta 2 · Disoluciones de sales y bases

El (NaCl) procede de un ácido y una base fuertes; sus iones no hidrolizan apreciablemente y su disolución es neutra. El (NaOH) es una base fuerte, por lo que da el pH más alto. El acetato sódico es una sal de base fuerte y ácido débil; el ion acetato se hidroliza:



Por ello, su disolución es básica, pero menos que la de NaOH a igual concentración. El pH permite identificar las tres: neutro para NaCl , básico para el acetato y más elevado para NaOH .

Al añadir agua, la disolución de NaCl sigue siendo neutra. En la de NaOH disminuye ($[\text{OH}^-]$) y baja el pH, acercándose a 7. En la de acetato disminuye la concentración de la base y se forma menos (OH^-); también baja el pH y se acerca a 7.

Pregunta 3 · Energía de activación y espontaneidad

- a) Tomamos la energía de los reactivos como referencia cero. Como la reacción directa es exotérmica, los productos quedan (120 kJ mol^{-1}) por debajo. La energía de activación inversa mide desde los productos hasta el máximo; por tanto,

$$E_{a,\text{inversa}} = E_{a,\text{directa}} + 120 \implies E_{a,\text{directa}} = 180 - 120 = 60 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- b) La ecuación de Arrhenius muestra que el efecto de la temperatura sobre (k) es mayor cuanto mayor sea (E_a). Como ($E_{a,\text{inversa}} = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$) es mayor que ($E_{a,\text{directa}} = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$), la constante de velocidad inversa aumenta más al calentar.

- c) Al aumentar la temperatura, el equilibrio de una reacción exotérmica se desplaza en el sentido endotérmico, que es el inverso. Aumenta la cantidad de reactivos y disminuye la de productos.

- d) Como ($\Delta H < 0$) y ($\Delta S < 0$),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

A temperaturas bajas puede dominar el término negativo (ΔH), de modo que ($\Delta G < 0$) y la reacción es espontánea. Al subir la temperatura, ($-T\Delta S$) es positivo y puede hacer que ($\Delta G > 0$). Por tanto, la reacción es espontánea a temperaturas suficientemente bajas.

Problema 1 · Combustión del butano

- a) La ecuación ajustada con coeficientes enteros es



- b) Para estimar la entalpía con energías de enlace usamos

$$\Delta H \approx \sum E(\text{enlaces rotos}) - \sum E(\text{enlaces formados}).$$

Por cada mol de butano se rompen 10 enlaces C-H, 3 enlaces C-C y (13/2) enlaces O=O. Se forman 8 enlaces C=O y 10 enlaces O-H si consideramos el agua en estado gaseoso:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{enlaces}} &\approx [10(415) + 3(347) + \frac{13}{2}(498)] - [8(802) + 10(460)] \\ &= 8428 - 11016 = -2588 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Es una estimación, pues las energías de enlace son valores medios.

- c) Con entalpías estándar de formación,

$$\Delta H^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}),$$

y ($\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$). Así,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 4(-393,5) + 5(-285,8) - (-125,6) \\ &= -2877,4 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

d) La diferencia entre las entalpías calculadas corresponde aproximadamente a vaporizar los cinco moles de agua que se producen por mol de butano:

$$5\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) \approx \Delta H_{\text{gas}} - \Delta H_{\text{líquida}} = (-2588) - (-2877,4) = 289,4 \text{ kJ}.$$

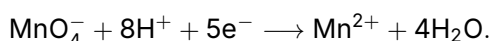
Por tanto,

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) \approx \frac{289,4}{5} = 57,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

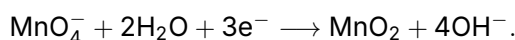
El valor es aproximado porque el apartado b) utiliza energías de enlace medias.

Problema 2 · Permanganato como oxidante

a) En medio ácido se ajusta el oxígeno con agua, el hidrógeno con (H^+) y la carga con electrones:



En medio básico, el ajuste con agua y (OH^-) da

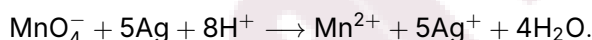


b) Para oxidar plata, comparamos el potencial de reducción del permanganato en cada medio con el de (Ag^+/Ag). El potencial de la reacción global es la diferencia entre el de reducción del oxidante y el de reducción del par que se oxida:

$$E_{\text{pila, ácido}}^\circ = 1,51 - 0,80 = 0,71 \text{ V} > 0,$$

$$E_{\text{pila, básico}}^\circ = 0,59 - 0,80 = -0,21 \text{ V} < 0.$$

La oxidación es espontánea en medio ácido, pero no en medio básico; por tanto, se necesita medio ácido. En este medio, la ecuación iónica ajustada es



c) La ecuación indica que 1 mol de permanganato oxida 5 mol de plata. Entonces

$$n(\text{Ag}) = \frac{10,8}{108} = 0,100 \text{ mol}, \quad n(\text{MnO}_4^-) = \frac{0,100}{5} = 0,0200 \text{ mol}.$$

Con ($C = n/V$), el volumen de disolución (0,2 M) requerido es

$$V = \frac{n}{C} = \frac{0,0200}{0,2} = 0,100 \text{ L} = 100 \text{ mL}.$$