

Opción A · Cuestiones

Cuestión 1 · Energías de ionización

La configuración $1s^2 2s^1$ corresponde al litio, $Z = 3$, del grupo 1 y período 2. La primera energía de ionización es la energía necesaria para extraer un electrón de un átomo gaseoso aislado, $\text{Li(g)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{e}^-$. La segunda ionización debe arrancar un electrón a Li^+ , que ya tiene la configuración estable del helio; por eso requiere mucha más energía que la primera. Al perder electrones, disminuye la repulsión electrónica y el mismo núcleo atrae a menos electrones, por lo que el radio disminuye: $r(\text{Li}^{2+}) < r(\text{Li}^+) < r(\text{Li})$. La especie Li^+ tiene la configuración electrónica del helio.

$A = \text{Li}$; grupo 1, período 2; $r(\text{Li}^{2+}) < r(\text{Li}^+) < r(\text{Li})$; $\text{Li}^+ \sim \text{He}$.

Cuestión 2 · Equilibrio y termodinámica

Para $aA(\text{g}) \rightleftharpoons B(\text{g}) + C(\text{g})$, un aumento de presión favorece el lado con menos moles gaseosos. Un aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico. Aplicamos estos dos criterios a los casos:

- **Caso A.** Al subir la presión disminuye $[A]$, de modo que el equilibrio se desplaza a productos; estos tienen menos moles gaseosos, luego $a = 3$. Al subir la temperatura también se favorecen los productos, por lo que $\Delta H > 0$. Como $\Delta n_g = 2 - 3 < 0$, tomamos $\Delta S < 0$. Así $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ para toda T : no hay temperatura a la que la reacción directa sea espontánea en condiciones estándar.
- **Caso B.** La presión favorece los reactivos, que han de tener menos moles: $a = 1$. El calentamiento desplaza el equilibrio a reactivos, así que el sentido directo es exotérmico ($\Delta H < 0$). Al aumentar los moles gaseosos, $\Delta S > 0$. Entonces $\Delta G < 0$ a temperaturas suficientemente bajas y la reacción puede ser espontánea a baja T .

Caso A: $a = 3$, $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0 \forall T$; Caso B: $a = 1$, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, espontánea a baja T .

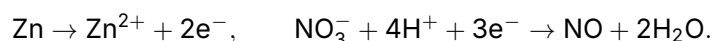
Cuestión 3 · Cinética y equilibrio

- **a) Verdadera.** Un catalizador reduce la energía de activación mediante un camino alternativo, pero no modifica ΔG° ni K .
- **b) Verdadera.** En una reacción exotérmica los productos quedan por debajo de los reactivos en energía; la barrera de la reacción inversa es mayor que la directa.
- **c) Verdadera.** La reacción es exotérmica; al calentar, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos para absorber calor.
- **d) Falsa.** En el equilibrio se igualan las velocidades directa e inversa, no necesariamente las constantes cinéticas. Su cociente se relaciona con la constante de equilibrio.

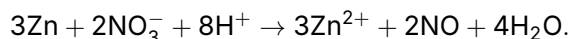
a) V; b) V; c) V; d) F.

Cuestión 4 · Reacciones redox

En (i) ambos reactivos, Br^- y Cl^- , están en estado reducido y pasarían a oxidarse; no hay especie que acepte los electrones. La reacción no puede tener lugar tal como está escrita. En (ii), el zinc se oxida y el nitrato se reduce en medio ácido:



Al igualar seis electrones:



El potencial estándar es $E^\circ = 0,96 - (-0,76) = 1,72 \text{ V}$, positivo; la reacción es espontánea.

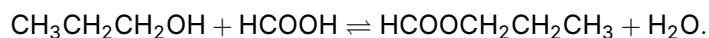
(i) No ocurre; (ii) $3\text{Zn} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = 1,72 \text{ V}$.

Cuestión 5 · Hidratación de propeno

La adición de agua al propeno en medio ácido sigue Markovnikov; el alcohol mayoritario es propan-2-ol y el minoritario propan-1-ol:



Se forma más B porque el carbocatión secundario intermedio es más estable que el primario. La oxidación fuerte del alcohol secundario produce propanona (acetona): $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. El alcohol C se esterifica con ácido metanoico para dar metanoato de propilo y agua:



$B = \text{propan-2-ol}; \quad C = \text{propan-1-ol}; \quad D = \text{propanona}; \quad E = \text{metanoato de propilo}.$

Opción A · Problemas

Problema 1 · Oxidación del monóxido de nitrógeno

La entalpía de reacción se calcula con entalpías estándar de formación:

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = 2(33,18) - 2(90,25) = -114,14 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La espontaneidad requiere $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Como $\Delta S = -0,1464 \text{ kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, se obtiene $-114,14 + 0,1464T < 0$, esto es, $T < 779,6 \text{ K}$.

Los moles de NO son $n = PV/(RT) = (1,2)(2)/[(0,082)(293)] = 0,0999 \text{ mol}$. La entalpía dada corresponde a 2 mol de NO, por lo que

$$Q = \frac{0,0999}{2}(-114,14) = -5,70 \text{ kJ}.$$

Se liberan 5,70 kJ. La cifra 0,57 kJ que aparece en la clave del enunciado difiere en un factor diez respecto a los datos impresos.

$$\Delta H_r^\circ = -114,14 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad T < 779,6 \text{ K}; \quad Q = -5,70 \text{ kJ}.$$

Problema 2 · Equilibrio de disociación del PCl_5

La reacción es $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. La masa molar de PCl_5 es 208,5 g/mol; inicialmente hay 0,100 mol en 1 L, de modo que $C_0 = 0,100 \text{ M}$. Si x es la cantidad disociada:

$$K_c = \frac{x^2}{0,100 - x} = 0,044 \quad \Rightarrow \quad x^2 + 0,044x - 0,0044 = 0.$$

La raíz positiva es $x = 0,0479 \text{ M}$. Así, $[\text{PCl}_5] = 0,0521 \text{ M}$ y $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0479 \text{ M}$. El total gaseoso es 0,1479 mol; con $T = 523 \text{ K}$ y $V = 1 \text{ L}$:

$$P = \frac{nRT}{V} = 6,34 \text{ atm}, \quad p_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2]RT = 2,05 \text{ atm}.$$

$$[\text{PCl}_5] = 0,0521 \text{ M}; \quad [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0479 \text{ M}; \quad P = 6,34 \text{ atm}; \quad p_{\text{Cl}_2} = 2,05 \text{ atm}.$$

Opción B · Problemas

Problema 1 · Disociación del ácido butanoico

Para $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, sea $x = [\text{H}^+]$. En una disolución inicial 0,050 M:

$$K_a = \frac{x^2}{0,050 - x} = 1,5 \cdot 10^{-5}.$$

La ecuación de segundo grado da $x = 8,59 \cdot 10^{-4}$ M. Luego $\alpha = x/C_0 = 0,0172 = 1,72\%$ y $\text{pH} = -\log x = 3,07$. Para neutralizar 100 mL hay $0,050(0,100) = 0,0050$ mol de ácido; la estequiometría es 1:1, así que $V_{\text{NaOH}} = 0,0050/0,025 = 0,200$ L.

$$\alpha = 1,72\%; \quad \text{pH} = 3,07; \quad V_{\text{NaOH}} = 0,200 \text{ L.}$$

Problema 2 · Electrólisis y contenido de cobre

En el cátodo $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. La carga que pasó en 656 s fue $Q = It = 5(656) = 3280$ C. Por la ley de Faraday, $m = MQ/(2F)$, luego

$$M_{\text{Cu}} = \frac{2Fm}{Q} = \frac{2(96485)(1,08)}{3280} = 63,6 \text{ g mol}^{-1}.$$

En el ánodo se oxida cloruro: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$. Entonces $n(\text{Cl}_2) = Q/(2F) = 0,0170$ mol y a 20 °C y 1 atm $V = nRT/P = 0,408$ L.

La frase final indica que a los 25 min la masa del cátodo ya no aumentaba; por tanto, todo el cobre de la muestra se había depositado y su masa era la medida, 1,08 g. El porcentaje en la pieza era

$$100 \frac{1,08}{4,11} = 26,3\%.$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,6 \text{ g mol}^{-1}; \quad V(\text{Cl}_2) = 0,408 \text{ L}; \quad \% \text{Cu} = 26,3\%.$$