

Resolución razonada de las opciones A y B.

### Opción A · Enlace, estequiometría y redox

#### Cuestión 1 · Lewis, geometría y polaridad

Las estructuras de Lewis permiten contar enlaces y pares libres; con esas regiones aplicamos el modelo RPECV. La polaridad depende de la geometría y de la suma vectorial de los dipolos de enlace.

- $\text{CO}_2$ : estructura  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , con dos regiones electrónicas alrededor del C y geometría lineal. Los enlaces son polares, pero sus dipolos opuestos se cancelan: molécula apolar.
- $\text{CO}_3^{2-}$ : el C central se une a tres O. Hay tres estructuras resonantes equivalentes, con la carga repartida; la geometría es trigonal plana.
- $\text{H}_2\text{Se}$ : Se central, dos enlaces y dos pares libres; la geometría molecular es angular. Los dipolos no se cancelan, por lo que  $\text{H}_2\text{Se}$  es polar.

$\text{CO}_2$  : lineal, apolar;  $\text{CO}_3^{2-}$  : trigonal plana;  $\text{H}_2\text{Se}$  : angular, polar

#### Problema 1 · Obtención de ácido fosfórico

En la primera etapa, la proporción estequiométrica es 1 mol de  $\text{P}_4$  por 5 mol de  $\text{O}_2$ . La masa molar del fósforo blanco es  $4(31) = 124 \text{ g mol}^{-1}$ :

$$n(\text{P}_4) = \frac{2000}{124} = 16,129 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 5(16,129) = 80,645 \text{ mol}.$$

Con la ecuación de los gases ideales,  $PV = nRT$ :

$$V(\text{O}_2) = \frac{nRT}{P} = \frac{(80,645)(0,082)(298)}{1} = 1,971 \cdot 10^3 \text{ L}.$$

Para la segunda etapa,  $M(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 284 \text{ g mol}^{-1}$ . Según  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$ , la cantidad teórica de ácido es cuatro veces la cantidad de óxido; aplicamos después el rendimiento del 80

$$n(\text{P}_4\text{O}_{10}) = \frac{1000}{284} = 3,521 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,80(4)(3,521) = 11,268 \text{ mol}.$$

La masa de ácido puro es  $11,268(98) = 1104,3 \text{ g}$ . Si la disolución tiene una riqueza del 50

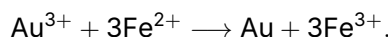
$$V_{\text{disolución}} = \frac{2208,6 \text{ g}}{1,34 \text{ g mL}^{-1}} = 1648 \text{ mL} = 1,65 \text{ L}.$$

$$V(\text{O}_2) \simeq 1,971 \cdot 10^3 \text{ L}; \quad V_{\text{disolución}} \simeq 1,65 \text{ L}$$

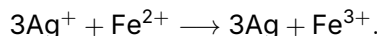
### Cuestión 2 · Reacciones de $\text{Fe}^{2+}$ con oxidantes

El  $\text{Fe}^{2+}$  puede oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}$  y actuar como reductor. La reacción será espontánea si el potencial de reducción del oxidante supera al del par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , cuyo valor es 0,77 V.

- Con  $\text{Au}^{3+}$ :  $1,50 - 0,77 = +0,73$  V; reacción espontánea:

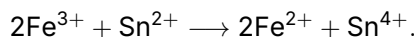


- Con  $\text{Ag}^+$ :  $0,80 - 0,77 = +0,03$  V; también espontánea:



- Con  $\text{Cu}^{2+}$ :  $0,34 - 0,77 = -0,43$  V; no hay reacción espontánea en el sentido de reducir  $\text{Cu}^{2+}$  con  $\text{Fe}^{2+}$ .

El  $\text{Sn}^{2+}$  se oxida a  $\text{Sn}^{4+}$  mientras reduce  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .  $E^\circ = 0,77 - 0,15 = +0,62$  V, por tanto:



$\text{Fe}^{2+}$  reacciona con  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$ , pero no con  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

### Problema 2 · Ácido ascórbico

Para el ácido monoprótico HA,  $K_a = x^2/(C_0 - x)$ , donde  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$  en el equilibrio. La concentración inicial es

$$C_0 = \frac{0,212/176}{0,100} = 0,01205 \text{ M}, \quad x = 10^{-3,05} = 8,913 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Así,

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = 7,12 \cdot 10^{-5}.$$

Al diluir 20 mL hasta un volumen total de 100 mL, la concentración formal pasa a  $C_1 = C_0(20/100) = 0,002409$  M. Para no despreciar la disociación apreciable, resolvemos  $K_a = x_1^2/(C_1 - x_1)$ :

$$x_1 = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_1}}{2} = 3,80 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad \text{pH} = -\log x_1 = 3,42.$$

$$K_a \simeq 7,12 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH}_{\text{diluida}} \simeq 3,42$$

### Cuestión 3 · Velocidades de reacción

La ecuación ajustada es  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + 3\text{D}$ . Si  $v$  representa la velocidad de reacción, las velocidades de formación o desaparición se relacionan con los coeficientes estequiométricos:

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

Con  $v = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ :

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = 3v = 5,25 \cdot 10^{-4}, \quad -\frac{d[\text{B}]}{dt} = 2v = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

La ley experimental es de segundo orden en A y orden cero en B:  $v = k[\text{A}]^2$ . Luego

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2} = \frac{1,75 \cdot 10^{-4}}{(0,258)^2} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$v_D = 5,25 \cdot 10^{-4}; \quad v_{B, \text{desaparición}} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}; \quad v = k[\text{A}]^2, \quad k = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## Opción B · Estructura atómica y termoquímica

### Cuestión 1 · Configuración, carácter metálico y afinidad electrónica

- $Z = 2$ : A es He,  $1s^2$ , gas noble y no metal.
- $Z = 11$ : B es Na,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (o  $[\text{Ne}]3s^1$ ), metal alcalino.
- $Z = 17$ : C es Cl,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  (o  $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ ), no metal halógeno.
- $Z = 25$ : D es Mn,  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ , metal de transición.

La afinidad electrónica es el cambio de energía asociado a que un átomo gaseoso neutro capte un electrón. Entre estos elementos, el Cl tiene la mayor tendencia a captar uno, pues completa su subnivel  $3p$ .

Metales: Na y Mn; mayor afinidad electrónica: Cl

### Problema 1 · Síntesis de etanol por ley de Hess

Invertimos la combustión del etanol y la sumamos a la combustión del eteno. Al cancelarse  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y parte del agua, resulta  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ :

$$\Delta H_{\text{síntesis}}^{\circ} = \Delta H_c^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_c^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1411 - (-764) = -647 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La reacción es exotérmica. Para 75 g,  $n = 75/46 = 1,630 \text{ mol}$  y

$$Q = n\Delta H^{\circ} = (1,630)(-647) = -1,055 \cdot 10^3 \text{ kJ}.$$

Con los datos del enunciado, se liberan aproximadamente 1055 kJ. Este valor no concuerda con el resultado impreso junto al enunciado, que no se obtiene aplicando Hess a las entalpías proporcionadas.

$$\Delta H^{\circ} = -647 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q \simeq -1,055 \cdot 10^3 \text{ kJ (calor liberado)}$$

### Cuestión 2 · Desplazamiento del equilibrio

En  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ , la reacción directa es endotérmica ( $\Delta H = +28 \text{ kJ}$ ). Aplicamos Le Châtelier:

- a) Al aumentar la temperatura, se favorece el sentido que absorbe calor: el equilibrio se desplaza a la derecha y aumenta la formación de  $\text{H}_2$ .
- b) La variación de moles gaseosos es  $\Delta n = 2 - 2 = 0$ . Una compresión no favorece ninguno de los lados; la composición de equilibrio no cambia.
- c) Al añadir  $\text{CO}_2$ , aumenta la concentración de un producto. El equilibrio se desplaza a la izquierda y consume parte del  $\text{CO}_2$  añadido.
- d) Un catalizador acelera por igual las reacciones directa e inversa; solo permite alcanzar antes el equilibrio y no modifica su composición.

a) derecha; b) sin desplazamiento; c) izquierda; d) sin cambio de composición

### Problema 2 · Equilibrio $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$

Sea  $x$  el avance de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$ . Los moles de agua en el equilibrio dan  $x = 0,010 \text{ mol}$ . Como  $\Delta n_{\text{gas}} = 0$ , el número total de moles no cambia. La presión total permite hallarlo:

$$n_{\text{tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(10)(2,5)}{(0,082)(610)} = 0,4998 \text{ mol}.$$

Inicialmente había 0,100 mol de  $\text{CO}_2$  y, por tanto, 0,3998 mol de  $\text{H}_2\text{S}$ . El cuadro estequiométrico da:

$$n_{\text{eq}}(\text{CO}_2) = 0,0900, \quad n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{S}) = 0,3898, \quad n_{\text{eq}}(\text{COS}) = n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol}.$$

Para  $K_c$ , dividimos cada cantidad entre 2,5 L. Como hay dos moles gaseosos a cada lado,  $\Delta n = 0$  y  $K_p = K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(0,0100)^2}{(0,0900)(0,3898)} = 2,85 \cdot 10^{-3}, \quad K_p = K_c.$$

La tabla de resultados impresa propone 0,03 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  en equilibrio, pero esa cantidad no satisface la presión total de 10 atm junto con los demás datos.

$$n(\text{CO}_2) = 0,0900; \quad n(\text{H}_2\text{S}) = 0,3898; \quad n(\text{COS}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol}; \quad K_c = K_p = 2,85 \cdot 10^{-3}$$

### Cuestión 3 · Formulación, nomenclatura y grupos funcionales

#### a) Formulación o nombre:

1. Dihidrogenofosfato de aluminio:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .
2. Cloruro de estaño(IV):  $\text{SnCl}_4$ .
3. Propanona:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .
4.  $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$ : bromato de cobre(II).
5.  $\text{SbH}_3$ : trihidruro de antimonio (estibano).
6.  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ : metoximetano (éter dimetílico).

#### b) Nombre y grupo funcional:

1.  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ : etanoato de etilo; éster.
2.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ : metilamina; amina primaria.
3.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ : butan-2-ol; alcohol.
4.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ : ácido propanoico; ácido carboxílico.