

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Enlace, combustión y ácido-base

Cuestión 1 · Estructuras de Lewis y geometría

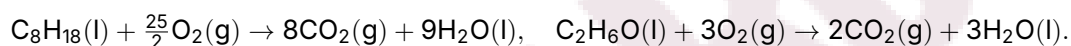
Contamos los enlaces y pares libres en cada estructura; la disposición de esas regiones determina la geometría molecular.

- HCN: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, lineal. El dipolo del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ no se cancela con el enlace $\text{C}-\text{H}$.
- PCl_3 : P central con tres enlaces y un par libre; piramidal trigonal. Sus dipolos no se cancelan: polar.
- NH_4^+ : N forma cuatro enlaces $\text{N}-\text{H}$ y no tiene pares libres; tetraédrica. Los dipolos se cancelan por simetría.
- Cl_2O : O central con dos enlaces y dos pares libres; angular. Los enlaces $\text{O}-\text{Cl}$ son polares y no se compensan: molécula polar.

HCN: lineal; PCl_3 : piramidal y polar; NH_4^+ : tetraédrico; Cl_2O : angular y polar

Problema 1 · Calor de combustión del gasohol

Las combustiones completas ajustadas son



Usamos $\Delta H_r^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$:

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8(-393,5) + 9(-285,8) - (-249,9) = -5470,3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2(-393,5) + 3(-285,8) - (-277,7) = -1366,7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Un litro de mezcla tiene masa $0,757 \cdot 1000 = 757 \text{ g}$. Por masa, contiene 662,375 g de octano y 94,625 g de etanol. El calor total es la suma del calor liberado por cada componente:

$$Q = \frac{662,375}{114}(5470,3) + \frac{94,625}{46}(1366,7) = 3,460 \cdot 10^4 \text{ kJ}.$$

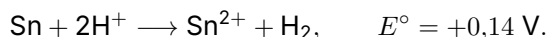
Los resultados impresos junto al enunciado difieren ligeramente del cálculo con las entalpías proporcionadas; se ha usado la fracción másica indicada y la masa de 1 L de mezcla.

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5470,3; \quad \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1366,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad Q_{1\text{L}} \simeq 34\,595,5 \text{ kJ liberados}$$

Cuestión 2 · Estaño en disoluciones y pila Pb/Ag

Para oxidar Sn a Sn^{2+} , el oxidante debe tener un potencial de reducción mayor que $-0,14 \text{ V}$, el valor de $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$.

- Cu^{2+} y Ag^+ sí reaccionan; se deposita Cu o Ag.
- Fe^{2+} y Cd^{2+} no desplazan al estaño porque sus potenciales son menores. En cambio, el Sn sí reacciona con el medio ácido:



Por eso se libera H_2 en estos tubos también.

Para la pila Pb^{2+}/Pb y Ag^+/Ag , Ag^+ tiene el potencial de reducción mayor y es el cátodo; Pb es el ánodo. Así,

$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 - (-0,13) = 0,93 \text{ V},$$



$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,93 \text{ V}; \quad \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-; \quad 2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}$$

Problema 2 · Ácido láctico y disolución de HCl

Para un ácido monoprótico HA con grado de ionización α , $K_a = C_0\alpha^2/(1-\alpha)$. Con $C_0 = 0,0284 \text{ M}$ y $\alpha = 0,067$:

$$K_a = \frac{(0,0284)(0,067)^2}{1 - 0,067} = 1,37 \cdot 10^{-4}.$$

La concentración de H^+ es $C_0\alpha = (0,0284)(0,067) = 1,9028 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Para que HCl tenga ese pH, su concentración debe ser la misma. En 0,5 L:

$$n(\text{HCl}) = (1,9028 \cdot 10^{-3})(0,5) = 9,514 \cdot 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{HCl}) = (9,514 \cdot 10^{-4})(36,5) = 0,0347 \text{ g}.$$

El resultado publicado, 0,0365 g, redondea antes $[\text{H}^+] = 0,001903 \text{ M}$ a $0,002 \text{ M}$; con el dato de ionización sin redondear se obtiene 0,0347 g.

$$K_a \simeq 1,37 \cdot 10^{-4}; \quad m(\text{HCl}) \simeq 0,0347 \text{ g}$$

Cuestión 3 · Velocidad de reacción

La ley experimental es $v = k[\text{A}][\text{B}]$ y, para $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, $v = -\frac{1}{2}d[\text{A}]/dt = -d[\text{B}]/dt$.

$$v_0 = (0,021)(0,1)(0,2) = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}.$$

A desaparece al doble de la velocidad de reacción y B a la misma velocidad: $-d[\text{A}]/dt = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ y $-d[\text{B}]/dt = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$. Si [A] se duplica, para mantener constante $[\text{A}][\text{B}]$, [B] debe reducirse a la mitad, es decir, 0,10 M. A medida que avanza la reacción disminuyen las concentraciones de los reactivos, por lo que también disminuye la velocidad.

$$v_0 = 4,2 \cdot 10^{-4}; \quad -d[\text{A}]/dt = 8,4 \cdot 10^{-4}; \quad -d[\text{B}]/dt = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}; \quad [\text{B}]_{\text{nueva}} = 0,10 \text{ M}$$

Opción B · Estructura atómica, redox y equilibrio

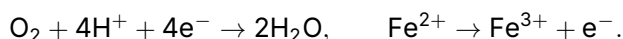
Cuestión 1 · Afirmaciones sobre estructura atómica

- **a) Falsa.** K^+ ha perdido el electrón 4s y el número de protones atrae a menos electrones; el catión es menor que el átomo de K.
- **b) Verdadera.** Los isótopos $^{12}_6C$ y $^{14}_6C$ tienen el mismo número atómico y, si son neutros, ambos poseen seis electrones.
- **c) Falsa.** La configuración indicada tiene 18 electrones, [Ar]; corresponde a un gas noble del grupo 18, no a un halógeno.
- **d) Falsa.** Para un orbital 3d, $n = 3$, $l = 2$ y el número cuántico magnético debe cumplir $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. El valor $m_l = 3$ no es posible.

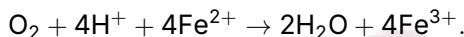
a) F; b) V; c) F; d) F

Problema 1 · Reducción del oxígeno en respiración

El oxígeno se reduce y el hierro(II) se oxida. Las semirreacciones en medio ácido son



Al multiplicar la oxidación por cuatro:



Así, O_2 es el oxidante y Fe^{2+} el reductor. Para transportar 0,2 mol de electrones, se necesitan $0,2/4 = 0,050$ mol de O_2 . Con la presión parcial dada, el volumen de O_2 es

$$V_{O_2} = \frac{nRT}{p_{O_2}} = \frac{(0,050)(0,082)(310)}{90/760} = 10,73 \text{ L.}$$

El aire contiene 21

$$V_{\text{aire}} = \frac{10,73}{0,21} = 51,1 \text{ L.}$$

O_2 oxidante; Fe^{2+} reductor; $V_{\text{aire}} \simeq 51,1 \text{ L}$

Cuestión 2 · Termodinámica del reformado con vapor

La reacción directa $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ tiene $\Delta H = +191,7 \text{ kJ}$.

- **a) Falsa.** La reacción inversa tiene $\Delta H = -191,7 \text{ kJ}$ y libera calor, no lo absorbe.
- **b) Verdadera.** En términos de energías de enlace, $\Delta H \simeq \sum D(\text{enlaces rotos}) - \sum D(\text{enlaces formados})$. Como $\Delta H > 0$, cuesta más romper los enlaces de CH_4 y H_2O de lo que se libera al formar CO y H_2 ; la suma de las energías de enlace de los reactivos es mayor.
- **c) Verdadera.** Se pasa de dos moles gaseosos a cuatro, lo que supone un aumento de entropía gaseosa.
- **d) Verdadera.** Con $\Delta S > 0$, elevar T hace más negativo $-T\Delta S$ y favorece que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sea negativo.

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

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

Sea x el avance en moles para $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Los moles en equilibrio son $10 - x$, $5 - x$, x y x . En 25 L, la constante queda

$$K_c = \frac{x^2}{(10 - x)(5 - x)} = 8,25.$$

La raíz admisible es $x = 4,5419 \text{ mol}$ (la cantidad no puede superar los 5 mol iniciales de agua). Por tanto,

$$[\text{CO}] = \frac{10 - x}{25} = 0,2183 \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{5 - x}{25} = 0,0183 \text{ M}, \quad [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{x}{25} = 0,1817 \text{ M}.$$

Como la reacción conserva el número total de moles gaseosos, $n_{\text{total}} = 15 \text{ mol}$. A 900°C , $T = 1173 \text{ K}$ y

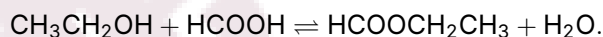
$$P_{\text{total}} = \frac{nRT}{V} = \frac{(15)(0,082)(1173)}{25} = 57,71 \text{ atm}.$$

$$[\text{CO}] = 0,218; [\text{H}_2\text{O}] = 0,0183; [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,182 \text{ M}; \quad P_{\text{total}} = 57,71 \text{ atm}$$

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

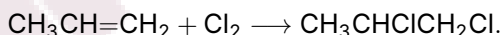
En cada caso identificamos el tipo de reacción y escribimos el producto principal:

1. Adición de HCl al eteno: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Eteno + cloruro de hidrógeno dan cloroetano.
2. Oxidación completa del etanol en medio ácido: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Etanol da ácido etanoico.
3. Esterificación del etanol con ácido metanoico:



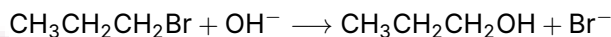
Los productos son metanoato de etilo y agua.

4. Adición de cloro al propeno:



Se obtiene 1,2-dicloropropano.

5. Sustitución nucleófila del 1-bromopropano:



se obtiene propan-1-ol.