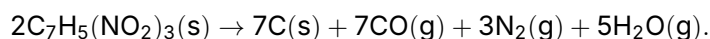


Resolución razonada de los cuatro problemas del bloque A y de las seis cuestiones del bloque B.

### Bloque A · Termoquímica, equilibrio y estequiometría

#### Problema 1 · Descomposición del TNT

La ecuación del enunciado no está ajustada: con los productos indicados, se necesitan dos moles de TNT para conservar los átomos. La reacción ajustada es



Con la ley de Hess, la entalpía de esta reacción (que consume dos moles de TNT) es

$$\Delta H_r^\circ = 7(-110,3) + 5(-241,6) - 2(-364,1) = -1251,9 \text{ kJ}.$$

La muestra de 2,27 kg contiene  $2270/227 = 10,0$  mol de TNT, es decir, cinco veces la cantidad de reacción ajustada. El calor se libera:

$$Q = 5(-1251,9) = -6259,5 \text{ kJ}.$$

$$Q \approx -6,26 \cdot 10^3 \text{ kJ} \quad (\text{se liberan } 6,26 \cdot 10^3 \text{ kJ})$$

Cada avance de la reacción ajustada produce  $7 + 3 + 5 = 15$  moles de gas; cinco avances producen 75 mol. A  $500^\circ\text{C}$ ,  $T = 773 \text{ K}$ , y  $740 \text{ mmHg} = 740/760 \text{ atm}$ :

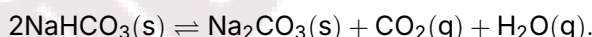
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(75)(0,082)(773)}{740/760} = 4,88 \cdot 10^3 \text{ L}.$$

Los resultados impresos junto al enunciado no respetan el ajuste estequiométrico ni la cantidad de TNT.

$$V_{\text{gases}} \approx 4,88 \cdot 10^3 \text{ L}$$

#### Problema 2 · Descomposición del hidrogenocarbonato de sodio

El equilibrio debe escribirse ajustado:



Los dos gases se forman en cantidades iguales y su presión parcial es la mitad de la presión total:  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,962/2 = 0,481 \text{ atm}$ . Los sólidos no aparecen en las expresiones de equilibrio:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} = (0,481)^2 = 0,231 \text{ atm}^2.$$

La presión parcial se relaciona con la concentración mediante  $p_i = [i]RT$ . A  $400^\circ\text{C}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ :

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,481}{(0,082)(673)} = 8,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad K_c = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}] = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2.$$

$$K_p = 0,231 \text{ atm}^2; \quad K_c = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$$

En 2 L se producen  $n(\text{CO}_2) = [\text{CO}_2]V = 0,01744 \text{ mol}$ . La estequiometría indica que se descomponen dos moles de bicarbonato por cada mol de  $\text{CO}_2$ :

$$n(\text{NaHCO}_3) = 2(0,01744) = 0,03488 \text{ mol}, \quad m = (0,03488)(84) = 2,93 \text{ g}.$$

Si al inicio solo hay 1,0 g, se dispone de  $1/84 = 0,0119 \text{ mol}$ , menos de la cantidad necesaria para alcanzar la presión de equilibrio que se obtiene cuando queda bicarbonato sólido. En consecuencia, se consume todo el bicarbonato disponible.

$$m_{\text{descompuesto}} = 1,0 \text{ g} \quad (\text{se descompone toda la muestra})$$

### Problema 3 · Reacción del cobre con ácido sulfúrico

El cobre se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$  y el azufre del ácido sulfúrico se reduce de +6 a +4 en  $\text{SO}_2$ . Al ajustar la reacción redox en medio ácido,



Diez gramos de cobre corresponden a  $10/63,5 = 0,1575$  mol. Se requieren dos moles de ácido por mol de Cu:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2(0,1575) = 0,3150 \text{ mol}, \quad m_{\text{puro}} = (0,3150)(98) = 30,87 \text{ g}.$$

La disolución es 95% en masa, así que la masa de disolución necesaria es  $30,87/0,95 = 32,49$  g. Con densidad  $1,98 \text{ g mL}^{-1}$ :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{32,49}{1,98} = 16,4 \text{ mL}.$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ al } 95\%) \approx 16,4 \text{ mL}$$

### Problema 4 · Fórmula de un compuesto orgánico

A partir de los productos de combustión calculamos los moles de C y H de la muestra:

$$n_C = \frac{0,535}{44} = 0,01216 \text{ mol}, \quad n_H = 2 \frac{0,219}{18} = 0,02433 \text{ mol}.$$

La masa de C e H es  $12n_C + n_H = 0,1702$  g; el resto de la muestra es oxígeno, de masa  $0,219 - 0,1702 = 0,0488$  g, que son  $0,00305$  mol. Dividiendo las cantidades molares por la menor, se obtiene aproximadamente  $C : H : O = 4 : 8 : 1$ . La fórmula empírica es  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

La masa molar experimental, calculada con  $PV = nRT$  y  $M = m/n$ , es

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(2,43)(0,082)(393)}{(1)(1,09)} = 71,8 \text{ g mol}^{-1} \approx 72 \text{ g mol}^{-1}.$$

Coincide con la masa de  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , por lo que la fórmula molecular coincide con la empírica. Dos isómeros compatibles son butanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ) y butanona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ).

$$\text{Fórmula empírica y molecular: } \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$$

## Bloque B · Cinética, estructura atómica y química orgánica

### Cuestión 1 · Ley de velocidad

Al ser la reacción de primer orden respecto de X y de Y, su ley de velocidad es  $v = k[X][Y]$ . Despejando la constante:

$$k = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{(0,15)(0,75)} = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Para  $[X] = [Y] = 0,5 \text{ M}$ ,

$$v = k(0,5)(0,5) = 9,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$k = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; \quad v = 9,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Cuestión 2 · Configuración electrónica y números cuánticos

a) La capa de valencia  $4s^2, 3d^{10}, 4p^3$  corresponde al arsénico. El mayor número cuántico principal es  $n = 4$ , por lo que pertenece al período 4; tiene cinco electrones de valencia y pertenece al grupo 15. Puede ganar tres electrones y presentar estado de oxidación  $-3$ .

b) Los números cuánticos deben cumplir  $n \geq 1$ ,  $0 \leq l \leq n - 1$ ,  $-l \leq m_l \leq l$  y  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . En el carbono fundamental,  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ :

- b.1 no es válido: si  $l = 0$ , necesariamente  $m_l = 0$ , no 1.
- b.2 sí es válido: describe uno de los electrones  $2s$  ( $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ ).
- b.3 no es válido: para  $n = 2$ ,  $l$  solo puede ser 0 o 1; no puede valer 2.
- b.4 cumple los rangos generales de los números cuánticos, pero no representa un electrón del carbono en su estado fundamental, pues ese átomo no tiene electrones en el nivel  $n = 3$ .

La única combinación válida para el carbono en su estado fundamental es b.2.

### Cuestión 3 · Estructuras de Lewis y geometría

Las geometrías se deducen de las regiones de enlace y los pares libres alrededor del átomo central:

- $\text{H}_3\text{O}^+$ : O central con tres enlaces O-H y un par libre; geometría piramidal trigonal.
- $\text{NH}_3$ : N central con tres enlaces N-H y un par libre; geometría piramidal trigonal.
- $\text{NH}_2^-$ : N central con dos enlaces N-H y dos pares libres; geometría molecular angular.
- $\text{NH}_4^+$ : N central con cuatro enlaces N-H y ningún par libre; geometría tetraédrica.

En cada ion, la estructura de Lewis incluye los pares no enlazantes indicados y se encierra entre corchetes con su carga total.

#### Cuestión 4 · Pila de hidrógeno y cobre

En la notación de pila, el electrodo de la izquierda es el ánodo y el de la derecha es el cátodo. El potencial de reducción del cobre es mayor que el del hidrógeno, por lo que  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce y  $\text{H}_2$  se oxida. La f.e.m. estándar es  $0,34 - 0 = 0,34 \text{ V}$ .

- (a) Verdadera:  $E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$ .
- (b) Falsa: el electrodo de hidrógeno es el ánodo.
- (c) Verdadera: el potencial de reducción  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  es mayor;  $\text{Cu}^{2+}$  tiene más tendencia a captar electrones.
- (d) Verdadera:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  es la oxidación que ocurre en el ánodo.

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

#### Cuestión 5 · Óxidos de nitrógeno y lluvia ácida

A altas temperaturas, como las de motores y hornos, el nitrógeno y el oxígeno del aire reaccionan y forman monóxido de nitrógeno. Este se oxida después a dióxido de nitrógeno:



En la atmósfera, los óxidos de nitrógeno reaccionan con oxígeno y agua y originan ácido nítrico, que contribuye a la lluvia ácida; por ejemplo,  $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$ . Se reducen estas emisiones mediante catalizadores de tres vías en vehículos, quemadores de baja formación de  $\text{NO}_x$ , mejoras de eficiencia y menor uso de combustibles fósiles.

#### Cuestión 6 · Nomenclatura y reacciones orgánicas

- a)
- Propilamina:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .
  - Butanoato de octilo:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ .
  - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ : 2-metilpropano.
  - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ : fenol.
- b)
- La hidratación del eteno produce etanol:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .
  - El ácido metanoico y el metanol forman un éster y agua:  $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Los productos son metanoato de metilo y agua.
  - En la sustitución del yodoetano por amoníaco se necesita una segunda molécula de  $\text{NH}_3$  para captar el protón:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{I}$ . Se forman etanamina y yoduro de amonio.
  - En medio acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$ . Se obtienen propan-1-ol y cloruro de potasio.