



**JUNIO 2012. FASE GENERAL
QUÍMICA.**

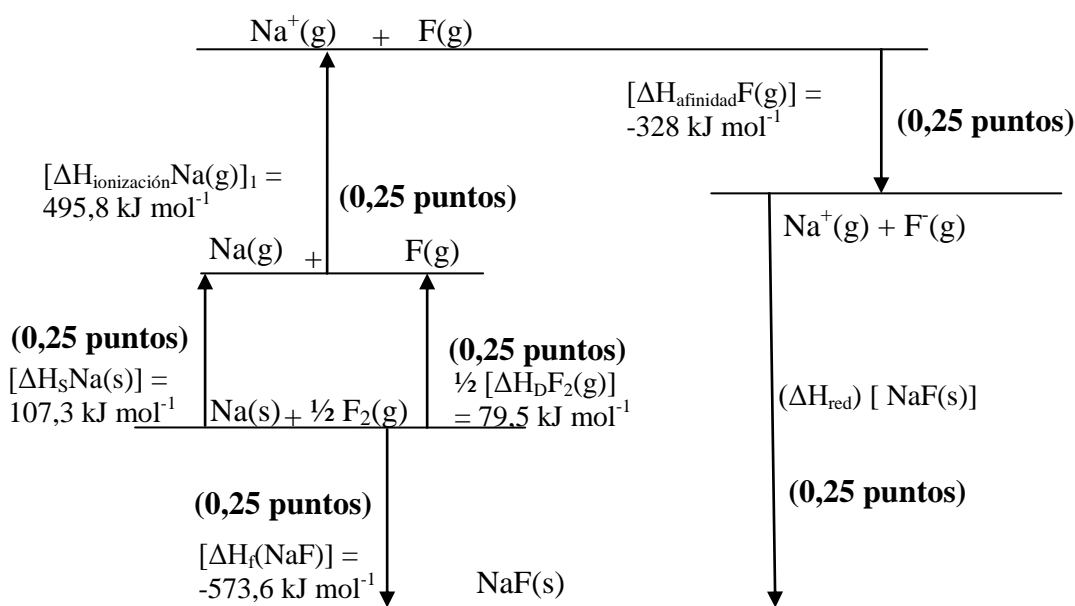
OPCIÓN A

1. (2,5 puntos)

Dibuje el ciclo de Born-Haber y calcule la energía de red (ΔH_{red}) del NaF(s) a partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del NaF(s) [$\Delta H_f(\text{NaF})$] = -573,6 kJ mol⁻¹. Entalpía de sublimación del Na(s) [$\Delta H_s\text{Na(s)}$] = 107,3 kJ mol⁻¹. Entalpía de disociación del F₂(g) [$\Delta H_D\text{F}_2(\text{g})$] = 159 kJ mol⁻¹. Primera energía de ionización del Na(g) [$\Delta H_{\text{ionización}}\text{Na(g)}$]₁ = 495,8 kJ mol⁻¹. Afinidad electrónica del F(g) [$\Delta H_{\text{afinidad}}\text{F(g)}$] = -328 kJ mol⁻¹

Solución:

Ciclo de Born-Haber



$$[\Delta H_f(\text{NaF})] = [\Delta H_s\text{Na(s)}] + \frac{1}{2} [\Delta H_D\text{F}_2(\text{g})] + [\Delta H_{\text{ionización}}\text{Na(g)}]_1 + [\Delta H_{\text{afinidad}}\text{F(g)}] + [(\Delta H_{\text{red}}) \text{NaF(s)}]$$

(0,50 puntos)

$$[(\Delta H_{\text{red}}) \text{NaF(s)}] = (-573,6 - 107,3 - 79,5 - 495,8 + 328) \text{ kJ mol}^{-1}$$

(0,25 puntos)

$$[(\Delta H_{\text{red}}) \text{NaF(s)}] = -928,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ de NaF(s)}$$

(0,25 puntos)



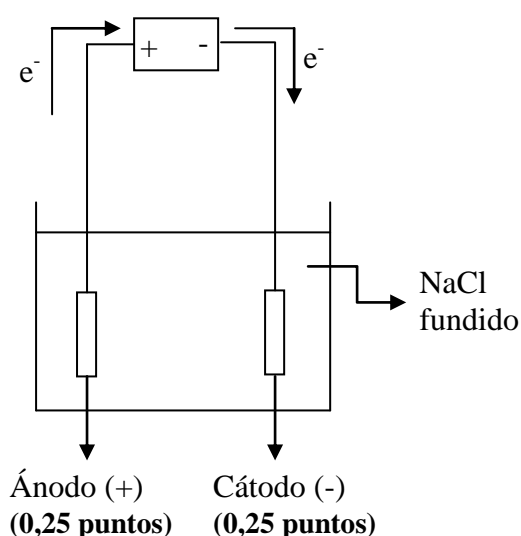
2. (2,5 puntos)

El cloro gaseoso puede obtenerse por la electrolisis de NaCl fundido.

- Dibuje un diagrama que represente el dispositivo que se emplea para la electrolisis del NaCl fundido. Represente el flujo de los electrones por el circuito externo e indique el signo del ánodo, el signo del cátodo, las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global. **(1,75 puntos)**
- Si la electrolisis se realiza en celdas que operan a $4,0 \times 10^4$ amperios, calcule las masas de sodio metal y de cloro gaseoso que se obtendrán en un día de trabajo de una celda de este tipo. **(0,75 puntos)**

Datos: Masas atómicas: Na = 23 u; Cl = 35,45 u. $1F = 96485 C$

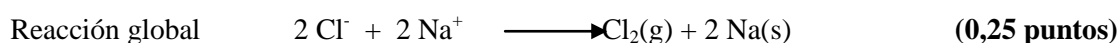
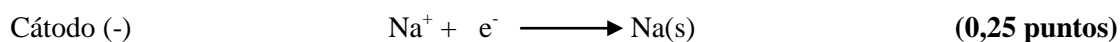
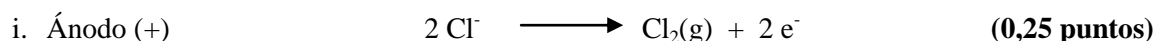
Solución:



Dibujan:

Cubeta con NaCl fundido.
Electrodos.
Batería. Bien las conexiones.
(0,25 puntos)

Flujo de los electrones. **(0,25 puntos)**



ii. $Q = I \times t = 4 \times 10^4 C/s \times 86400 s = 3,46 \times 10^9 C$ **(0,25 puntos)**

$$3,46 \times 10^9 C \times \frac{1 mol e^-}{96485 C} = 35860 moles e^-$$

$$35860 moles e^- \times \frac{1 mol Cl_2(g)}{2 moles e^-} = 17930 moles Cl_2(g)$$

$$17930 moles Cl_2(g) \times \frac{70,9 g Cl_2(g)}{1 mol Cl_2(g)} = 1271237 g de Cl_2(g)$$

(0,25 puntos)

$$35860 moles e^- \times \frac{1 mol Na(s)}{1 mol e^-} = 35860 moles Na(s)$$

$$35860 moles de Na(s) \times \frac{23 g Na(s)}{1 mol Na(s)} = 824780 g Na(s)$$

(0,25 puntos)



3. (1,0 punto)

Describe el procedimiento experimental que hay que seguir en el laboratorio para realizar la determinación del contenido de ácido acético en un vinagre comercial.

Solución:

- Verter una cantidad de vinagre comercial en el erlenmeyer y diluirla con agua. **(0,25 puntos)**
- Agregar el indicador al erlenmeyer. **(0,25 puntos)**
- Llenar la bureta con la disolución de NaOH. **(0,25 puntos)**
- Verter lentamente la disolución de NaOH sobre el vinagre, agitando hasta que el cambio de color permanezca inalterable. **(0,25 puntos)**



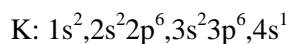
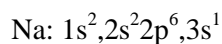
4. (2,0 puntos)

A. Indique si es correcta la afirmación: “El radio del catión Na^+ es menor que el radio del catión K^+ ”.
Justifique su respuesta (1,0 punto)

Datos: Na ($Z = 11$); K ($Z = 19$)

Solución:

Configuraciones electrónicas



(No es esencial ponerlas)

Los dos son elementos del mismo grupo de la tabla periódica (Grupo 1). (0,25 puntos)

En un mismo grupo, el radio atómico de los elementos aumenta al descender en el grupo, pues los electrones ocupan niveles de mayor energía, más alejados del núcleo. Por tanto, $r(\text{Na}) < r(\text{K})$. (0,25 puntos)

El radio de los cationes es siempre menor que el correspondiente a los átomos neutros de los que derivan. Tanto menor cuanto mayor sea la carga positiva. La misma carga nuclear atrae un menor número de electrones, por lo que la fuerza atractiva sobre estos electrones será mayor y el tamaño del catión se reducirá, respecto del átomo neutro. $r(\text{Na}^+) < r(\text{Na})$ y $r(\text{K}^+) < r(\text{K})$ (0,25 puntos)

Tenemos: $r(\text{Na}^+) < r(\text{Na})$; $r(\text{K}^+) < r(\text{K})$; $r(\text{Na}) < r(\text{K})$

Luego $r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$ **La afirmación es correcta.** (0,25 puntos)



B. Escriba la estructura de Lewis del catión H_3O^+ . Deduzca y dibuje su forma geométrica e indique los ángulos de enlace aproximados del ión. **(1,0 punto)**

Datos: O ($Z = 8$); H ($Z = 1$)

Solución:

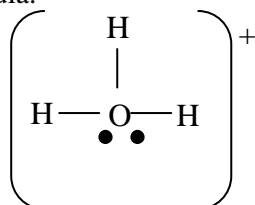
Número de electrones de valencia:

O: $1s^2, 2s^2 2p^4$ H: $1s^1$

6 e^- de valencia 3 x 1 = 3 e^- de valencia

Total: 9 - 1 = 8 e^- de valencia

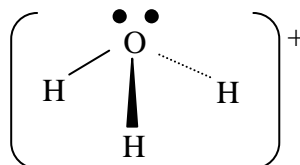
Estructura de Lewis de la molécula:



(0,25 puntos)

Forma geométrica de la molécula:

Cuatro pares de electrones alrededor del átomo central generan una geometría electrónica tetraédrica. Puesto que hay un par de electrones sin compartir, la geometría molecular es piramidal.



(0,25 puntos)

El ángulo de enlace aproximado será inferior a $109,5^\circ$ debido a la repulsión del par no compartido. **(0,25 puntos)**



5. (2,0 puntos)

A. La solubilidad del cloruro de plata en agua es de $1,92 \times 10^{-4}$ g de compuesto por 100 mL de disolución. Calcule la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata.

Datos: Masas atómicas: Ag = 107,8 u; Cl = 35,45 u (1,0 punto)

Solución:

Equilibrio de solubilidad del AgCl(s):



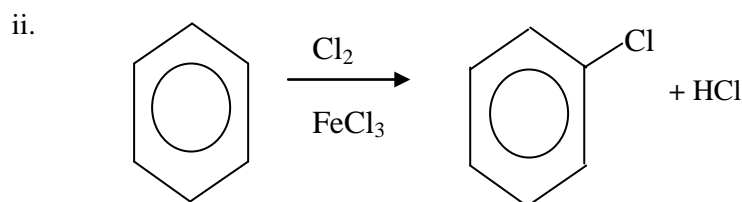
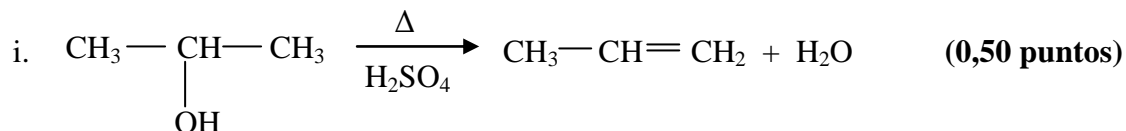
$$K_{\text{PS}}[\text{AgCl(s)}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (s)(s) = s^2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$s = \frac{1,92 \times 10^{-4} \text{ g AgCl}}{100 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,25 \text{ g AgCl}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(0,25 puntos)

$$K_{\text{PS}}[\text{AgCl(s)}] = (1,34 \times 10^{-5})(1,34 \times 10^{-5}) = 1,8 \times 10^{-10} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

B. Indique y describa el tipo de reacción química que representa cada una de las siguientes ecuaciones:



(0,50 puntos)

Solución:

- i. Reacción de eliminación (0,25 puntos). Es una reacción química en la que se eliminan algunos átomos (o grupos de átomos) de dos posiciones adyacentes de una cadena de carbono, produciéndose una molécula pequeña y formándose un enlace más entre los dos átomos de carbono implicados. (0,25 puntos)
- ii. Reacción de sustitución aromática (0,25 puntos). En esta reacción se produce la sustitución de uno de los hidrógenos del anillo aromático por otro átomo (Cl) que procede de un reactivo. (0,25 puntos)



QUÍMICA.

OPCIÓN B

1. (2,5 puntos)

Si mezclamos 10,0 mL de una disolución acuosa de BaCl₂ 0,10 M con 40,0 mL de una disolución acuosa de Na₂SO₄ 0,025 M:

- i. Determine si se formará precipitado de BaSO₄. **(1,5 puntos)**
- ii. Calcule las concentraciones de Ba²⁺(ac) y SO₄²⁻(ac) en la disolución después de producirse la precipitación. **(1,0 punto)**

Dato: K_{PS}(BaSO₄) = 1,1 x 10⁻¹⁰

Solución:

- i. Número de moles de BaCl₂ = número de moles de Ba²⁺

$$0,01 \text{ L} \times \frac{0,1 \text{ moles BaCl}_2}{1 \text{ L disolución}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ moles de BaCl}_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ moles de Ba}^{2+}$$

(0,25 puntos)

Número de moles de Na₂SO₄ = número de moles de SO₄²⁻

$$0,04 \text{ L} \times \frac{0,025 \text{ moles de Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disolución}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ moles de Na}_2\text{SO}_4 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ moles de SO}_4^{2-}$$

(0,25 puntos)

Concentraciones en la disolución:

$$[\text{Ba}^{2+}]_i = [\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{5 \times 10^{-2} \text{ L disolución}} = 0,02 \text{ M}$$

(0,25 puntos)

Equilibrio de solubilidad del BaSO₄:



$$Q_{\text{PS}}[\text{BaSO}_4(\text{s})] = [\text{Ba}^{2+}]_i[\text{SO}_4^{2-}]_i$$

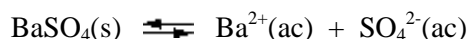
(0,25 puntos)

$$Q_{\text{PS}}[\text{BaSO}_4(\text{s})] = (0,02)^2 = 4,0 \times 10^{-4}$$

$$Q_{\text{PS}}[\text{BaSO}_4(\text{s})] > K_{\text{PS}}[\text{BaSO}_4(\text{s})] \quad \text{Se formará precipitado de BaSO}_4(\text{s})$$

(0,25 puntos)

- ii. Equilibrio de solubilidad del BaSO₄:



Inicio	—	0,02 M	0,02 M	
Reaccionan	x	-x	-x	
Equilibrio	x	0,02 - x	0,02 - x	(0,25 puntos)

$$K_{\text{PS}}[\text{BaSO}_4(\text{s})] = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 1,1 \times 10^{-10}$$

(0,25 puntos)

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(0,25 puntos)

(0,25 puntos)



2. (2,5 puntos)

Se prepara una disolución acuosa por mezcla de 30 mL de disolución acuosa de HCl, que contiene un 1,5% en masa de HCl y una densidad de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$, con 50 mL de una disolución acuosa de HNO_3 con $\text{pH} = 1,5$ y con 100 mL de agua. Calcule el pH de la disolución resultante. Suponga que los volúmenes son aditivos.

Datos: Masas atómicas: Cl = 35,45 u; H = 1 u.

Solución:

Concentración de la disolución de HCl:

$$\underbrace{\frac{1,5 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1,1 \text{ g de disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ de disolución}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ de disolución}}{1 \text{ L de disolución}}}_{(0,25 \text{ puntos})} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol de HCl}}{36,45 \text{ g de HCl}}}_{(0,25 \text{ puntos})} = 0,45 \text{ M}$$

Moles de H_3O^+ en la disolución:

$$\underbrace{0,03 \text{ L} \times \frac{0,45 \text{ moles de HCl}}{1 \text{ L de disolución}}}_{(0,25 \text{ puntos})} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol de H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol de HCl}}}_{(0,25 \text{ puntos})} = 1,35 \times 10^{-2} \text{ moles de H}_3\text{O}^+$$

Moles de H_3O^+ en la disolución de HNO_3 :

$$\text{pH} = 1,5 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,5} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,032 \text{ M} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$n[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ L} \times \frac{0,032 \text{ moles de H}_3\text{O}^+}{1 \text{ L de disolución}} = 0,0016 \text{ moles de H}_3\text{O}^+$$

(0,25 puntos)

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_T = 0,0135 + 0,0016 = 0,0151 \text{ moles} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$V_T = 0,03 + 0,05 + 0,1 = 0,18 \text{ L} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0151 \text{ moles}}{0,18 \text{ L}} = 0,084 \text{ M}$$

(0,25 puntos)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{pH} = -\log (0,084) = 1,08$$



3. (1,0 punto)

En una pila Daniell, indique el metal y la composición de la disolución acuosa que forman cada uno de los electrodos de la pila.

Solución:

- Compartimento de la izquierda: disolución de $\text{ZnSO}_4(\text{ac})$ **(0,25 puntos)**; una barra (lámina) de $\text{Zn}(\text{s})$.
(0,25 puntos)
- Compartimento de la derecha: disolución de $\text{CuSO}_4(\text{ac})$ **(0,25 puntos)** y una barra (lámina) de $\text{Cu}(\text{s})$.
(0,25 puntos)



4. (2,0 puntos)

A. A continuación se enumeran cuatro combinaciones de números cuánticos escritos siguiendo el orden $\{n, l, m_l, m_s\}$. Indique las combinaciones que están permitidas y las que no lo están, justificando su respuesta: i) $\{1, 1, 1, 1/2\}$; ii) $\{2, 1, 0, 1/2\}$; iii) $\{3, 2, 1, 0\}$; iv) $\{2, 1, -2, 1/2\}$. (1,0 punto)

- i. Para $n = 1$, $l = 0$ a $n-1$, luego no puede tener el valor de 1. **Esta combinación no está permitida.** (0,25 puntos)
- ii. Para $n = 2$, l puede valer 1 y m_l puede tener los valores -1, 0 y +1 y m_s presenta un valor permitido de $1/2$. Por tanto, **la combinación está permitida.** (0,25 puntos)
- iii. Para $n = 3$, l puede presentar los valores 0, 1, 2, m_l puede presentar los valores 0, -1, 0, +1, -2, -1, 0, +1, +2. No obstante, m_s no puede presentar el valor 0. Por tanto, **esta combinación no está permitida.** (0,25 puntos)
- iv. Para $n = 2$, l puede presentar los valores 0, 1, m_l puede presentar los valores 0, -1, 0, +1, pero nunca el valor -2. Por tanto, **esta combinación no está permitida.** (0,25 puntos)

B. A partir de los siguientes datos:

Propiedad física	NH ₃	PH ₃
Punto de ebullición normal (K)	240	185
Punto de fusión normal (K)	195	139

y de los valores de electronegatividad: $\chi(\text{N}) = 3,0$; $\chi(\text{P}) = 2,1$; $\chi(\text{H}) = 2,1$

- i. Indique, de forma razonada, la sustancia que presenta fuerzas intermoleculares más intensas. (0,5 puntos)
- ii. Indique, de forma razonada, el tipo de fuerzas intermoleculares presentes en cada una de las sustancias. (0,5 puntos)

Solución:

- i. Los puntos de fusión y ebullición normales están directamente relacionados con la fortaleza (intensidad) de las fuerzas intermoleculares que operan en las sustancias. (0,25 puntos)
De acuerdo con los valores de los puntos de fusión y ebullición que aparecen en la tabla, las fuerzas intermoleculares más intensas que hay que vencer para cambiar de estado son las presentes en el NH₃. (0,25 puntos)
- ii. Dada la diferencia entre los valores de las electronegatividades del N y el H, en el NH₃ operan puentes de hidrógeno. (0,25 puntos)
Dada la diferencia entre los valores de las electronegatividades del P y el H, en el PH₃ operan interacciones dipolo inducido-dipolo inducido (Considerar correcto si las identifican como fuerzas de dispersión, de London, de Van der Waals). (0,25 puntos)

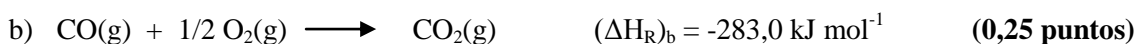
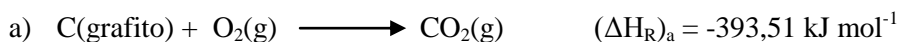


5. (2,0 puntos)

A. Las entalpías estándar de combustión del C(grafito) y del CO(g) son: $-393,51$ y $-283,0$ kJ mol⁻¹, respectivamente. En ambos casos se obtiene CO₂(g). Calcule la entalpía estándar de formación del CO(g). (1,0 punto)

Solución:

Reacciones de combustión:



ΔH_c = (ΔH_R)_a - (ΔH_R)_b = -393,51 + 283,0 = -110,5 kJ mol⁻¹ (0,25 puntos)

B. Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

i. 2-cloro-3-metilpentano

ii. 2-pentanona

iii. 2-penteno

iv. Acetato de etilo

(1,0 punto)

Solución:

