

Junio de 2012

Resolución razonada de las dos opciones.

Opción A

Cuestión 1 · Configuraciones y propiedades periódicas

Los elementos son N ($Z = 7$), F ($Z = 9$), Na ($Z = 11$) y S ($Z = 16$):

Z	Símbolo y nombre	Configuración	Grupo
7	N, nitrógeno	$1s^2 2s^2 2p^3$	15
9	F, flúor	$1s^2 2s^2 2p^5$	17
11	Na, sodio	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1
16	S, azufre	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	16

La energía de ionización aumenta hacia la derecha y hacia arriba, por lo que la menor es la de Na y la mayor la de F. El sodio cede un electrón y el flúor lo gana, formando NaF con enlace iónico. El azufre gana dos electrones para completar su capa externa: S^{2-} tiene 18 electrones y configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, igual que argón.

$$E_{I,1} : Na < S < N < F; \text{ compuesto: NaF; } S^{2-} \sim Ar.$$

Cuestión 2 · Disoluciones salinas

NaCl procede de ácido y base fuertes y su disolución es neutra; el acetato de sodio es básico por hidrólisis de CH_3COO^- , y NaOH es una base fuerte. Por ello, el menor pH es el de NaCl. Su pH neutro no cambia al diluirlo. Al mezclar las tres disoluciones no tiene lugar una reacción neta: no hay neutralización entre especies ácidas y básicas añadidas ni formación de precipitado. La base más débil es el acetato, cuya constante es

$$K_b(CH_3COO^-) = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{Menor pH y pH invariable al diluir: NaCl; } K_b(CH_3COO^-) = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

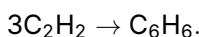
Cuestión 3 · Reacciones espontáneas con metales

- a) Verdadera. $E^\circ = E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$, así que el Cu se oxida y Ag^+ se reduce.
- b) Falsa. Zn^{2+} y Pb^{2+} son dos cationes; no hay en esa pareja una especie reducida que ceda electrones para que ocurra la reacción propuesta.
- c) Verdadera. El plomo se oxida y Cu^{2+} se reduce, con $E^\circ = 0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ V}$.
- d) Falsa. En una pila Ag^+/Ag y Zn^{2+}/Zn , el Zn se oxida en el ánodo; Ag^+ se reduce en el cátodo.

$$a) \text{ V; b) F; c) V; d) F.}$$

Problema 4 · Síntesis y combustión de benceno

La reacción de Berthelot está ajustada como



Un gramo de benceno son $1/78$ mol. Con $\Delta H_c^\circ(C_6H_6) = -3270 \text{ kJ/mol}$, la combustión libera

$$Q = \frac{1}{78}(-3270) = -41,9 \text{ kJ.}$$

Para hallar la entalpía de formación desde acetileno, aplicamos Hess: la combustión de tres moles de acetileno libera $3(-1300) \text{ kJ}$ y la de un mol de benceno libera -3270 kJ . De $\Delta H_{\text{formación}} + (-3270) = 3(-1300)$ resulta $\Delta H_{\text{formación}} = -630 \text{ kJ/mol}$ de benceno.

$$Q_{\text{combustión}}(1 \text{ g } C_6H_6) = -41,9 \text{ kJ; } \Delta H^\circ(3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6) = -630 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Problema 5 · Equilibrio de SbCl_5

Para $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, la cantidad descompuesta es $x = 0,500 - 0,436 = 0,064$ mol. En 2 L:

$$[\text{SbCl}_5] = 0,218 \text{ M}, \quad [\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0320 \text{ M}.$$

Luego $K_c = (0,0320)^2 / 0,218 = 4,70 \cdot 10^{-3}$. Los moles totales en el equilibrio son $0,436 + 0,064 + 0,064 = 0,564$; por la ecuación de los gases ideales:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0,564)(0,082)(473)}{2} = 10,94 \text{ atm}.$$

$K_c = 4,70 \cdot 10^{-3}; \quad P_{eq} = 10,94 \text{ atm}.$

Opción B

Cuestión 1 · Tipos de enlace

Br₂ es covalente apolar; HF, covalente polar; Al presenta enlace metálico y KI es iónico. En estado puro, Br₂ y HF no conducen como electrolitos; HF en agua conduce débilmente porque se ioniza parcialmente. Al conduce en estado sólido gracias a los electrones deslocalizados. KI sólido no conduce, pero sí fundido o en disolución acuosa. Las estructuras de Lewis son Br – Br (tres pares libres en cada Br) y H – F (tres pares libres en F). El enlace H–F es muy polar y F es pequeño y electronegativo; por eso HF puede formar puentes de hidrógeno.

Br₂ : covalente apolar; HF : covalente polar; Al : metálico; KI : iónico.

Cuestión 2 · Ley de velocidad experimental

Al duplicar [A] manteniendo [B], la velocidad se duplica: el orden respecto a A es 1. Al duplicar [B], la velocidad se multiplica por 4, así que el orden respecto a B es 2. Por tanto,

$$v = k[A][B]^2, \quad n_{\text{total}} = 3.$$

Como $[v] = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, las unidades de k son $\text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$. En la reacción $A + B \rightarrow C$ A y B se consumen en proporción 1:1, por lo que desaparecen a la misma velocidad. Añadir B modifica la velocidad, pero no cambia k , que depende de la temperatura y del catalizador.

$$v = k[A][B]^2; \quad [k] = \text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}; \quad -d[A]/dt = -d[B]/dt.$$

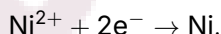
Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

- Deshidratación del propan-1-ol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; se forman propeno y agua.
- Oxidación del propan-2-ol: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; se forman propanona y agua.
- Hidrogenación del propeno: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$; se forma propano.
- Reducción del propanal: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; se forma propan-1-ol.

Propeno; propanona; propano; propan-1-ol.

Problema 4 · Recubrimiento electrolítico de níquel

La capa ocupa $V = At = (3 \cdot 4)(0,02) = 0,24 \text{ cm}^3$, pues 0,2 mm son 0,02 cm. Su masa es $m = \rho V = 8,9(0,24) = 2,136 \text{ g}$. En el cátodo:



La cantidad depositada es $n = 2,136/58,7 = 0,03639 \text{ mol}$; se necesitan $2n = 0,07278 \text{ mol}$ de electrones, es decir, $Q = 2nF = 7023 \text{ C}$. Con $I = 3 \text{ A}$:

$$t = Q/I = 2341 \text{ s}.$$

$$m(\text{Ni}) = 2,136 \text{ g}; \quad t = 2341 \text{ s}.$$

Problema 5 · Disociación de anilina

Para la base débil $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$, en una concentración inicial C y con $x = [\text{OH}^-]$:

$$K_b = \frac{x^2}{C - x}, \quad K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}.$$

Con $C = 5 \text{ M}$, la solución da $x \approx 4,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; entonces $\alpha = x/C = 9,27 \cdot 10^{-6}$ y $\text{pH} = 14 + \log x = 9,67$. Al diluir 2 mL hasta 1 L, $C = 5(0,002)/1 = 0,010 \text{ M}$. La ecuación de equilibrio da $x \approx 2,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\alpha = 2,07 \cdot 10^{-4}$ y $\text{pH} = 8,32$.

$$\alpha_{5M} = 9,27 \cdot 10^{-6}; \quad \text{pH}_{5M} = 9,67; \quad C_{\text{diluida}} = 0,010 \text{ M}; \quad \alpha = 2,07 \cdot 10^{-4}; \quad \text{pH} = 8,32.$$