Química · PAU Madrid

Septiembre de 2006

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Elemento del grupo 15

La configuración externa $4s^2 4p^3$ indica período 4 y grupo 15; el elemento es arsénico, As, con número atómico 33.

El último electrón ocupa una subcapa p, por tanto $n = 4$ y $l = 1$. Los tres orbitales p tienen $m_l = -1, 0, +1$; en el estado fundamental, la regla de Hund coloca inicialmente un electrón de espín paralelo en cada orbital. Así, según la convención de ordenación de orbitales, el último puede escribirse como $(4, 1, +1, +\frac{1}{2})$; las tres opciones con $m_l = -1, 0, +1$ y $m_s = +\frac{1}{2}$ describen orbitales degenerados equivalentes.

El arsénico tiene 33 protones. Sus estados de oxidación frecuentes son -3, $+3$ y $+5$, al poder ganar tres electrones o compartir/perder electrones de las capas $4p$ y $4s$.

As: período 4, grupo 15, $Z = 33$; estados frecuentes $-3, +3, +5$.

Cuestión 2 · Enlaces y conducción eléctrica

Br_2 es covalente molecular apolar; para fundirlo se vencen fuerzas de dispersión de London. NaCl es iónico y al fundirse se debilita su red electrostática. H_2O es covalente molecular y el hielo se funde al romper parcialmente los puentes de hidrógeno. Fe presenta enlace metálico; la fusión desordena la red metálica.

El punto de fusión menor corresponde a Br_2, cuyas moléculas solo se atraen mediante fuerzas intermoleculares débiles. En sólido, Fe conduce por sus electrones deslocalizados; NaCl sólido, hielo y bromo sólido no tienen portadores móviles. Fundidos, conducen Fe y NaCl (este último por iones móviles); bromo y agua puros son malos conductores.

Menor punto de fusión: Br_2; conducen como sólidos: Fe; fundidos: Fe y NaCl.

Cuestión 3 · Equilibrio de oxidación del amoníaco

Ajustamos la reacción con coeficientes enteros:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(l).$$

El agua líquida pura no aparece en la constante:

$$K_c = \frac{[NO]^4}{[NH_3]^4[O_2]^5}.$$

Al aumentar la presión, el equilibrio favorece el lado con menos moles gaseosos. Hay 9 a la izquierda y 4 a la derecha, por lo que se desplaza hacia productos. Como la reacción directa es exotérmica, disminuir la temperatura la favorece y aumenta el valor de K_c; aumentar la temperatura lo reduce.

$P \uparrow \Rightarrow$ desplazamiento a productos; $T \downarrow \Rightarrow K_c \uparrow$.

Cuestión 4 · Oxidación del ácido oxálico

En $Cr_2O_7^{2-}$, el cromo está en $+6$ y el oxígeno en -2. En $H_2C_2O_4$, H está en $+1$, O en -2 y cada C en promedio $+3$. En los productos, Cr pasa a $+3$ y C en CO_2 a $+4$.

Las semirreacciones en medio ácido son

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-.$$

Multiplicamos la segunda por 3 y sumamos:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2C_2O_4 + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O.$$

Con potenciales estándar de reducción $E^\circ(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}) = 1{,}33$ V y $E^\circ(\mathrm{2CO_2/H_2C_2O_4}) \approx -0{,}49$ V, $E^\circ_{\text{celda}} = 1{,}82$ V, positivo. La reacción es espontánea.

$$E^\circ_{\text{celda}} \approx 1{,}82 \text{ V} > 0; \quad \text{la reacción es espontánea.}$$

Cuestión 5 · Productos de reacciones orgánicas

a) La deshidratación del butan-2-ol da mayoritariamente but-2-eno (mezcla de isómeros cis/trans) y, en menor proporción, but-1-eno:

$$\mathrm{CH_3CH_2CH(OH)CH_3} \longrightarrow \mathrm{CH_3CH{=}CHCH_3} + \mathrm{H_2O}.$$

b) Metanol y ácido etanoico se esterifican para dar etanoato de metilo y agua:

$$\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COOCH_3} + \mathrm{H_2O}.$$

c) El HCl se adiciona al doble enlace del but-2-eno; por simetría se obtiene 2-clorobutano:

$$\mathrm{CH_3CH{=}CHCH_3} + \mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{CH_3CHClCH_2CH_3}.$$

d) Suponiendo KOH acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro del 1-cloropropano y se forma propan-1-ol:

$$\mathrm{ClCH_2CH_2CH_3} + \mathrm{KOH} \longrightarrow \mathrm{HOCH_2CH_2CH_3} + \mathrm{KCl}.$$

Productos mayoritarios: but-2-eno, etanoato de metilo, 2-clorobutano y propan-1-ol.

tuProfealRescate

Opción A

Problema 1 · Vaporización del bromo

Para $\mathrm{Br_2(l)} \rightleftharpoons \mathrm{Br_2(g)}$, las variaciones se obtienen restando los datos del líquido a los del gas:

$$\Delta H^\circ = 30{,}91 - 0 = 30{,}91\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}, \qquad \Delta S^\circ = 245{,}4 - 152{,}2 = 93{,}2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}.$$

A 25 °C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 30{,}91 - 298(0{,}0932) = 3{,}14\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

Como es positiva, la vaporización estándar no es espontánea a 25 °C. En el punto de ebullición, $\Delta G^\circ = 0$:

$$T_b = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{30910}{93{,}2} = 331{,}65\ \mathrm{K} = 58{,}65^\circ\mathrm{C}.$$

$$\boxed{\Delta H^\circ = 30{,}91\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}};\quad \Delta S^\circ = 93{,}2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}};\quad \Delta G^\circ_{298} = 3{,}14\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}};\quad T_b = 331{,}65\ \mathrm{K}.}$$

Problema 2 · Valoración de hierro(II) con permanganato

En medio ácido:

$$\mathrm{MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O}, \qquad \mathrm{Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-}.$$

Multiplicando la oxidación por cinco, la ecuación iónica ajustada es

$$\mathrm{MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}}.$$

La disolución contiene $n(\mathrm{Fe^{2+}}) = (0{,}040)(0{,}1) = 0{,}0040$ mol. Se requiere un mol de permanganato por cinco de hierro(II):

$$n(\mathrm{MnO_4^-}) = 0{,}0040/5 = 8{,}0\cdot10^{-4}\ \mathrm{mol}, \quad V = \frac{n}{C} = \frac{8{,}0\cdot10^{-4}}{0{,}02} = 0{,}040\ \mathrm{L}.$$

$$\boxed{V(\mathrm{KMnO_4}) = 40\ \mathrm{mL}.}$$

tuProfealRescate

Opción B

Problema 1 · Radiación del átomo de hidrógeno

La energía necesaria para ionizar H es $E = 13{,}625$ eV. Pasándola a julios y usando $E = h\nu$:

$$\nu_{\text{ion}} = \frac{(13{,}625)(1{,}6 \cdot 10^{-19})}{6{,}62 \cdot 10^{-34}} = 3{,}29 \cdot 10^{15}\ \text{Hz}.$$

Para la transición $n = 4 \to n = 2$, la energía emitida es

$$\Delta E = 13{,}625\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = 2{,}5547\ \text{eV} = 4{,}0875 \cdot 10^{-19}\ \text{J}.$$

Así,

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 6{,}17 \cdot 10^{14}\ \text{Hz}, \qquad \lambda = \frac{c}{\nu} = 4{,}86 \cdot 10^{-7}\ \text{m} = 486\ \text{nm}.$$

$$\boxed{\nu_{\text{ion}} = 3{,}29 \cdot 10^{15}\ \text{Hz}; \quad \nu_{4\to2} = 6{,}17 \cdot 10^{14}\ \text{Hz}; \quad \lambda = 486\ \text{nm}.}$$

Problema 2 · Disolución de fenol

La masa molar del fenol es 94 g/mol. En 0,100 L hay $0{,}376/94 = 0{,}00400$ mol, así que la concentración inicial es $C = 0{,}0400$ M. Para $C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$, con x ionizado:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} = 10^{-10}.$$

La raíz positiva da $x \approx 2{,}00 \cdot 10^{-6}$ M. Por tanto,

$$[C_6H_5O^-] = [H^+] = 2{,}00 \cdot 10^{-6}\ \text{M}, \quad [C_6H_5OH] = 0{,}039998\ \text{M},$$

$$\alpha = \frac{x}{C} = 5{,}00 \cdot 10^{-5} = 0{,}0050\%, \qquad \text{pH} = 5{,}70.$$

Para valorar 25 mL se neutraliza el total de ácido, no solo la pequeña fracción ionizada. Hay $(0{,}025)(0{,}0400) = 0{,}00100$ mol; con NaOH 0,2 M:

$$V = \frac{0{,}00100}{0{,}2} = 0{,}00500\ \text{L} = 5{,}00\ \text{mL}.$$

$$\boxed{[C_6H_5OH] = 0{,}039998\ \text{M}; \quad [C_6H_5O^-] = 2{,}00 \cdot 10^{-6}\ \text{M}; \quad \alpha = 0{,}0050\%; \quad \text{pH} = 5{,}70; \quad V_{\text{NaOH}} = 5{,}00\ \text{mL}.}$$

tuProfeAlRescate