Química · PAU Madrid

Junio de 2011

Resolución razonada de las dos opciones.

Opción A

Cuestión 1 · Configuraciones electrónicas

- **a) Verdadera.** $[\mathrm{Ar}]4s^2 3d^1$ es la configuración fundamental del escandio, $Z = 21$.
- **b) Verdadera.** Un subnivel p admite como máximo seis electrones; $2p^7$ es imposible.
- **c) Falsa.** La primera configuración es un estado excitado posible del aluminio; la segunda no es posible porque no existe el subnivel 2d (l no puede ser 2 cuando $n = 2$).
- **d) Falsa.** El escandio está en el grupo 3, no en el grupo 2 de los alcalinotérreos.

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

Cuestión 2 · Hidrólisis de sales

Las sales se disocian en agua:

$$\mathrm{KI} \to \mathrm{K^+ + I^-}, \quad \mathrm{NaNO_2} \to \mathrm{Na^+ + NO_2^-}, \quad \mathrm{NH_4Br} \to \mathrm{NH_4^+ + Br^-}, \quad \mathrm{NaF} \to \mathrm{Na^+ + F^-}.$$

$\mathrm{K^+}$, $\mathrm{I^-}$ y $\mathrm{Br^-}$ proceden de electrolitos fuertes y no hidrolizan apreciablemente. En cambio, $\mathrm{NO_2^-}$ y $\mathrm{F^-}$ son bases conjugadas de ácidos débiles:

$$\mathrm{NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-}, \quad \mathrm{F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-}.$$

El amonio actúa como ácido débil: $\mathrm{NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+}$. Por tanto, KI es neutra; $\mathrm{NaNO_2}$ y NaF son básicas; $\mathrm{NH_4Br}$ es ácida.

$$\boxed{\mathrm{KI}\text{ : neutra;} \quad \mathrm{NaNO_2, NaF}\text{ : básicas;} \quad \mathrm{NH_4Br}\text{ : ácida.}}$$

Cuestión 3 · Pila plomo-plata

El potencial de reducción de la plata es mayor, así que $\mathrm{Ag^+}$ se reduce en el cátodo y Pb se oxida en el ánodo:

$$\mathrm{Pb \to Pb^{2+} + 2e^-}, \qquad \mathrm{2Ag^+ + 2e^- \to 2Ag}.$$

La reacción global es $\mathrm{Pb + 2Ag^+ \to Pb^{2+} + 2Ag}$. El potencial es

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

$$\boxed{\text{Ánodo: Pb; cátodo: Ag;} \quad \mathrm{Pb + 2Ag^+ \to Pb^{2+} + 2Ag;} \quad E^\circ = 0{,}93 \text{ V}.}$$

Problema 4 · Combustión de un alcano

Para $\mathrm{C_nH_{2n+2}}$:

$$\mathrm{C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \to nCO_2 + (n+1)H_2O}.$$

Con los datos de formación, la entalpía de combustión es

$$-2220 = n(-393) + (n+1)(-286) - (-106) = -679n - 180,$$

de donde $n \approx 3$, así que el hidrocarburo es propano, $\mathrm{C_3H_8}$. Los 50 L a 298 K y 1 atm son $n_g = PV/(RT) = 50/(0{,}082 \cdot 298) = 2{,}046$ mol. El calor liberado es $2{,}046(-2220) = -4542$ kJ. Cada mol de propano forma 4 mol de agua, luego

$$m(\mathrm{H_2O}) = (4)(2{,}046)(18) = 147{,}3 \text{ g}.$$

$$\boxed{\mathrm{Propano\ C_3H_8;} \quad Q = -4542 \text{ kJ;} \quad m(\mathrm{H_2O}) = 147{,}3 \text{ g}.}$$

Problema 5 · Equilibrio de descomposición de $\mathrm{COCl_2}$

La reacción es $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Inicialmente hay $n_0 = 3{,}2/99 = 0{,}03232$ mol. La presión final, 180 mmHg, equivale a 0,23684 atm; por $PV = nRT$, los moles totales son

$$n_{tot} = \frac{PV}{RT} = \frac{(0{,}23684)(5)}{(0{,}082)(300)} = 0{,}04814 \text{ mol}.$$

Como cada mol que se descompone aumenta el total en uno, el avance es $x = 0{,}04814 - 0{,}03232 = 0{,}01582$ mol. En equilibrio: $COCl_2$ 0,01650 mol; CO y Cl_2, 0,01582 mol cada uno. Las presiones parciales $p_i = n_i RT/V$ son aproximadamente 0,0812 atm para $COCl_2$ y 0,0778 atm para cada producto. Entonces

$$K_p = \frac{p_{CO}p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}} = 0{,}0745 \text{ atm}, \qquad K_c = \frac{K_p}{RT} = 3{,}03 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

La igualdad de las tres presiones parciales que aparece en la clave no se sigue de los datos: CO y Cl_2 sí son iguales, pero $COCl_2$ conserva parte de la cantidad inicial.

$$\boxed{p_{COCl_2} = 0{,}0812 \text{ atm}; \quad p_{CO} = p_{Cl_2} = 0{,}0778 \text{ atm}; \quad K_p = 0{,}0745; \quad K_c = 3{,}03 \cdot 10^{-3}.}$$

tuProfealRescate

Opción B

Cuestión 1 · Geometría y polaridad

HCN es lineal (H − C ≡ N), polar por la distribución desigual de carga hacia N. En $CHCl_3$, el C tiene geometría tetraédrica y los dipolos de los tres enlaces C–Cl no se compensan con el cuarto C–H: es polar. Cl_2O tiene estructura angular Cl − O − Cl y es polar porque los dipolos de enlace no se anulan. Ninguna molécula forma puente de hidrógeno, ya que no contiene H enlazado directamente a N, O o F.

$$\boxed{\text{HCN : lineal, polar;} \quad CHCl_3 \text{ : tetraédrica, polar;} \quad Cl_2O \text{ : angular, polar.}}$$

Cuestión 2 · Espontaneidad y energía de activación

- **a) Verdadera.** Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ para cualquier temperatura.
- **b) Falsa.** Las energías de activación son positivas, también en reacciones exotérmicas.
- **c) Falsa.** Con $\Delta S > 0$, una reacción endotérmica puede ser espontánea a temperatura suficientemente alta.
- **d) Verdadera.** $E_{a,\text{inversa}} = E_{a,\text{directa}} - \Delta H = 50 - (-150) = 200$ kJ.

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

Cuestión 3 · Reacciones de compuestos orgánicos

- La adición de HBr a 1-penteno sigue Markovnikov y da mayoritariamente 2-bromopentano:

$$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3 + HBr \rightarrow CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3.$$

- La deshidratación de butan-2-ol da mayoritariamente but-2-eno y agua:

$$CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2O.$$

- La esterificación del butan-1-ol con ácido metanoico produce metanoato de butilo:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HCOOH \rightleftharpoons HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O.$$

- La hidrogenación de 2-metilpent-2-eno satura el doble enlace y produce 2-metilpentano:

$$CH_3C(CH_3){=}CHCH_2CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3.$$

$$\boxed{\text{2-bromopentano; but-2-eno; metanoato de butilo; 2-metilpentano.}}$$

Problema 4 · Oxidación del dióxido de manganeso

En medio ácido, el manganeso(IV) se reduce a Mn^{2+} y el cloruro se oxida a cloro:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O, \qquad 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-.$$

La ecuación molecular es $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$. El cloro recogido equivale a

$$n(Cl_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(7{,}3)}{(0{,}082)(293)} = 0{,}304 \text{ mol}.$$

La relación MnO_2:Cl_2 es 1:1, así que la muestra contiene $0{,}304(87) = 26{,}4$ g de MnO_2. Se consumen $4(0{,}304) = 1{,}216$ mol de HCl, es decir, 44,4 g puros. La masa de disolución al 38% es $44{,}4/0{,}38 = 116{,}8$ g; con densidad 1,18 g/mL, el volumen es 99,0 mL.

$$\boxed{m(MnO_2) = 26{,}4 \text{ g}; \quad V(\text{HCl comercial}) \approx 99{,}0 \text{ mL}.}$$

Problema 5 · Mezcla de base y ácido fuertes

Para HCl 0,025 M, pH $= -\log(0{,}025) = 1{,}602$. Para KOH 0,040 M, pOH$= -\log(0{,}040) = 1{,}398$, luego pH=12,602. Al mezclar 50 mL de KOH con 20 mL de HCl quedan

$$n_{OH^-} = 0{,}040(0{,}050) - 0{,}025(0{,}020) = 0{,}00150 \text{ mol}.$$

En 70 mL, $[OH^-] = 0{,}02143$ M y pH=12,331. Para que 50 mL de KOH 0,040 M queden a pH 12, se requiere $[OH^-] = 10^{-2}$ M; la cantidad es 0,0020 mol, así que el volumen final debe ser 0,200 L. Se añaden 150 mL de agua.

$$\boxed{\text{pH(HCl)} = 1{,}602; \quad \text{pH(KOH)} = 12{,}602; \quad \text{pH}_{\text{mezcla}} = 12{,}331; \quad V_{\text{agua}} = 150 \text{ mL}.}$$