Química · PAU Madrid

Junio de 2004

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Configuración y propiedades periódicas

Z	Elemento y configuración	Valencia	Grupo y carácter	Estados más frecuentes
4	Be : $1s^2\,2s^2$	$2s^2$	$2,$ metal	$+2$
11	Na : [Ne] $3s^1$	$3s^1$	$1,$ metal	$+1$
17	Cl : [Ne] $3s^2\,3p^5$	$3s^2 3p^5$	$17,$ no metal	-1
33	As : [Ar] $3d^{10}4s^2 4p^3$	$4s^2 4p^3$	$15,$ metaloide	$-3, +3, +5$

La electronegatividad suele aumentar hacia la parte superior derecha de la tabla. Entre estos elementos, Cl es el más electronegativo y Na el menos electronegativo.

Más electronegativo: Cl; menos electronegativo: Na.

Cuestión 2 · Enlaces, geometría y enlace de hidrógeno

a) La diferencia de electronegatividad es $0{,}9$ en H–Cl, muy grande en K–F ($3{,}2$) y moderada en C–Cl ($0{,}5$) y C–H ($0{,}4$). Así, HCl y CH_2Cl_2 son sustancias moleculares covalentes (con enlaces polares); KF es un compuesto iónico formado por K^+ y F^-.

b) En HCl, el enlace H–Cl es sencillo y el Cl conserva tres pares libres; una molécula diatómica es lineal. En CH_2Cl_2, el C central forma cuatro enlaces sencillos, dos C–H y dos C–Cl; cada Cl tiene tres pares libres. Hay cuatro regiones enlazantes alrededor del carbono, con geometría tetraédrica.

c) Para formar el enlace de hidrógeno que se estudia en este nivel, H debe estar enlazado directamente a F, O o N. Ninguna de las dos moléculas covalentes cumple esa condición: el H de HCl está unido a Cl y los H de CH_2Cl_2 están unidos a C.

HCl : lineal; CH_2Cl_2 : tetraédrica; KF : iónico; no hay enlace de hidrógeno.

Cuestión 3 · Combustión del etano

Ajustando primero C y H, la combustión completa con todas las especies gaseosas se escribe

$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g).$$

La entalpía estándar se obtiene restando la suma de entalpías de formación de los reactivos a la de los productos:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ(\text{productos}) - \sum_j \nu_j \Delta H_{f,j}^\circ(\text{reactivos}).$$

Análogamente,

$$\Delta S_r^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ(\text{productos}) - \sum_j \nu_j S_j^\circ(\text{reactivos}).$$

La combustión libera calor, de modo que $\Delta H_r^\circ < 0$. En la reacción gaseosa, los moles aumentan de $4{,}5$ a 5 y se forman moléculas más variadas, lo que favorece $\Delta S_r^\circ > 0$. Por ello $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ < 0$ en condiciones ordinarias.

$$\Delta H_r^\circ < 0; \qquad \Delta S_r^\circ > 0; \qquad \Delta G_r^\circ < 0.$$

Cuestión 4 · Electrólisis de nitrato de plata

En el cátodo se deposita plata según $Ag^+ + e^-$oAg(s): hace falta un mol de electrones por mol de plata. Por tanto, la afirmación a) es falsa. En el ánodo el agua se oxida, $2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e^-$; la b) es verdadera si se refiere a la oxidación del agua, no de protones. El oxígeno aparece en el ánodo, no en el cátodo, así que c) es falsa. Los iones plata se reducen en el cátodo, por lo que d) es verdadera.

a) Falsa; b) Verdadera (se oxida agua); c) Falsa; d) Verdadera.

Cuestión 5 · Reacciones de compuestos orgánicos

a) Verdadera. El doble enlace incorpora hidrógeno: $CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$ (hidrogenación por adición).

b) Falsa. La reducción de un aldehído da un alcohol primario, $RCHO + H_2 \rightarrow RCH_2OH$; la oxidación conduce al ácido carboxílico.

c) Verdadera. El par libre del nitrógeno puede captar un protón; por ejemplo, la metilamina reacciona con agua según

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-.$$

d) Falsa. Con ácido sulfúrico y calor, la deshidratación del etanol produce eteno (o, a temperatura menor, etoxietano), no etino: $CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$.

Verdaderas: a) y c).
Falsas: b) y d).

tuProfealRescate

Opción A

Problema 1 · Neutralización y pH

La neutralización entre HCl y NaOH es 1:1. Los 15 mL de NaOH 0,5 M usados al final neutralizan el exceso de HCl:

$$n_{\text{HCl,exceso}} = (0{,}015)(0{,}5) = 0{,}0075 \text{ mol}.$$

Al inicio había $n_{\text{HCl}} = (0{,}020)(1) = 0{,}020$ mol. Por tanto, los 10 mL de NaOH iniciales contenían $0{,}020 - 0{,}0075 = 0{,}0125$ mol:

$$[\text{NaOH}]_0 = \frac{0{,}0125}{0{,}010} = 1{,}25 \text{ M}, \qquad c_m = (1{,}25)(40{,}0) = 50{,}0 \text{ g L}^{-1}.$$

Tras mezclar solo las dos disoluciones iniciales, quedan $0{,}0075$ mol de HCl en $0{,}030$ L. Así, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0{,}25$ M y

$$\text{pH} = -\log(0{,}25) = 0{,}60.$$

$$\boxed{c_m(\text{NaOH}) = 50{,}0 \text{ g L}^{-1}; \qquad \text{pH} = 0{,}60.}$$

Problema 2 · Formación de benceno a partir de etino

La reacción ajustada es $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$. La masa de 0,25 L de benceno es

$$m = (250 \text{ cm}^3)(0{,}874 \text{ g cm}^{-3}) = 218{,}5 \text{ g}, \quad n(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{218{,}5}{78} = 2{,}801 \text{ mol}.$$

Se necesitan tres moles de etino por mol de benceno: $n(\text{C}_2\text{H}_2) = 8{,}404$ mol. Con la ecuación de los gases ideales a 25 °C y 15 atm,

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(8{,}404)(0{,}082)(298)}{15} = 13{,}68 \text{ L}.$$

La entalpía dada corresponde a un mol de benceno producido, así que

$$Q = (2{,}801)(-631) = -1{,}77 \cdot 10^3 \text{ kJ}.$$

La densidad del etino en esas condiciones se calcula con $\rho = PM/(RT)$:

$$\rho = \frac{(15)(26)}{(0{,}082)(298)} = 15{,}95 \text{ g L}^{-1} = 0{,}01595 \text{ g mL}^{-1}.$$

$$\boxed{V(\text{C}_2\text{H}_2) = 13{,}68 \text{ L}; \quad Q = -1{,}77 \cdot 10^3 \text{ kJ}; \quad \rho = 0{,}01595 \text{ g mL}^{-1}.}$$

Opción B

Problema 1 · Descomposición del yoduro de hidrógeno

Sea x la concentración de I_2 y H_2 formadas. En un litro:

$$2HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g), \qquad [HI] = 0{,}6 - 2x, \quad [I_2] = [H_2] = x.$$

Usando $K_c = 0{,}0156$:

$$0{,}0156 = \frac{x^2}{(0{,}6 - 2x)^2}.$$

La solución física es $x = 0{,}060$ M; así $[HI] = 0{,}480$ M. Como $\Delta n_g = 0$, se cumple $K_p = K_c$. El total de concentración gaseosa es $0{,}60$ mol/L; a 400 °C (673 K),

$$P_{\text{tot}} = \frac{nRT}{V} = (0{,}60)(0{,}082)(673) = 33{,}1 \text{ atm}.$$

$$\boxed{[HI] = 0{,}48 \text{ M}; \quad [I_2] = [H_2] = 0{,}06 \text{ M}; \quad K_p = 0{,}0156; \quad P = 33{,}1 \text{ atm}.}$$

Problema 2 · Desplazamiento de oro por cobre

La reacción iónica ajustada es

$$2Au^{3+} + 3Cu \longrightarrow 2Au + 3Cu^{2+}.$$

El oro(III) se reduce y el cobre se oxida. El potencial de pila es $E^\circ = 1{,}52 - 0{,}34 = 1{,}18$ V, positivo; por tanto, el proceso es espontáneo.

En 100 mL de disolución 10^{-3} M hay 10^{-4} mol de Au^{3+}. Si todo se reduce, la estequiometría produce $\frac{3}{2}(10^{-4}) = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol de Cu^{2+}:

$$[Cu^{2+}] = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}}{0{,}100} = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Cada ion oro gana tres electrones; por ello se transfieren $3(10^{-4}) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol de electrones.

$$\boxed{E^\circ = 1{,}18 \text{ V}; \quad [Cu^{2+}] = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad n(e^-) = 3{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.}$$