Química · PAU Madrid

Septiembre de 2002

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Estados de oxidación y gases nobles

a) $Z = 25$ es Mn, un metal de transición con electrones en orbitales $3d$ y $4s$ de energías próximas. Puede participar con distinto número de estos electrones en los enlaces, por lo que presenta varios estados de oxidación estables. $Z = 19$ es K, con un electrón $4s$ externo, que pierde para alcanzar la configuración de Ar y forma sobre todo K^+.

b) $Z = 10, 18, 36$ son Ne, Ar y Kr. Tienen la capa de valencia completa, una configuración estable; por ello reaccionan poco.

c) $Z = 37$ es Rb, con configuración externa $5s^1$. Al perder ese electrón alcanza la configuración estable de Kr, de modo que predomina el estado $+1$.

d) $Z = 11$ es Na. La pérdida de un electrón deja la configuración de Ne; extraer otro exigiría quitar un electrón de una capa interna completa. Por ello $+2$ es menos estable que $+1$.

Mn presenta estados variables; Ne, Ar y Kr son poco reactivos; Rb: $+1$; Na : $+1$ más estable que $+2$.

Cuestión 2 · Combustión de derivados del petróleo

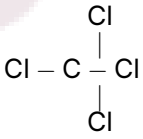
En una combustión completa, el carbono forma CO_2 y el hidrógeno forma H_2O. El azufre de las impurezas origina principalmente SO_2; el nitrógeno del combustible y, a alta temperatura, el nitrógeno del aire pueden dar óxidos de nitrógeno (NO_x). Si falta oxígeno, también puede aparecer CO y hollín.

El CO_2 intensifica el efecto invernadero. SO_2 y NO_x contribuyen a la lluvia ácida; los óxidos de nitrógeno participan además en la formación de ozono troposférico y smog fotoquímico. El CO es tóxico.

Productos principales: CO_2, H_2O, SO_2, NO_x; contaminantes destacados: SO_2, NO_x, CO.

Cuestión 3 · Estructura y propiedades del CCl_4

a) El carbono central forma cuatro enlaces sencillos C–Cl; cada cloro conserva tres pares de electrones no enlazantes.



b) Cuatro pares enlazantes alrededor del carbono se orientan tetraédricamente.

c) Cada enlace C–Cl es polar, pero los cuatro dipolos iguales se distribuyen simétricamente y su suma vectorial es cero; la molécula es apolar.

d) El Cl_4 tiene una nube electrónica más grande y polarizable que CCl_4. Sus fuerzas de dispersión de London son más intensas, por lo que su temperatura de fusión es mayor y resulta sólido a temperatura ambiente; CCl_4 es líquido.

CCl_4 es tetraédrico y apolar; Cl_4 presenta fuerzas de dispersión más intensas.

Cuestión 4 · Espontaneidad de reacciones redox

Una reacción redox es espontánea en el sentido directo cuando $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} > 0$.

a) El aluminio se oxida y el cobre(II) se reduce:

$$E^\circ_{\text{celda}} = 0{,}34 - (-1{,}62) = 1{,}96\ \text{V} > 0,$$

$$2\text{Al} + 3\text{Cu}^{2+} \longrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}.$$

La reacción es espontánea.

b) El manganeso se oxida y el plomo(II) se reduce:

$$E^\circ_{\text{celda}} = -0{,}12 - (-1{,}18) = 1{,}06\ \text{V} > 0, \qquad \text{Mn} + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Pb}.$$

También es espontánea.

$$\boxed{E^\circ_{\text{celda}} = 1{,}96\ \text{V y}\ 1{,}06\ \text{V};\quad \text{ambas reacciones son espontáneas.}}$$

Cuestión 5 · Grupos funcionales y eliminación

Fórmula	Nombre	Grupo funcional
$CH_3CHOHCH_3$	propan-2-ol	alcohol
CH_3COCH_3	propanona	cetona
CH_3COOCH_3	etanoato de metilo	éster
CH_3CONH_2	etanamida	amida

Con ácido sulfúrico y calor, el propan-2-ol elimina agua para dar propeno. Los otros compuestos no son alcoholes y no sufren esta deshidratación:

$$CH_3CH(OH)CH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O.$$

El único que produce propeno por eliminación es el propan-2-ol.

tuProfeAlRescate

Opción A

Problema 1 · Equilibrio de formación de monóxido de nitrógeno

Sea x la extensión de $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, expresada en moles. En 2 L:

$$n_{N_2} = 2 - x, \quad n_{O_2} = 1 - x, \quad n_{NO} = 2x, \quad K_c = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)}.$$

Igualamos a $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ y tomamos la raíz física $0 < x < 1$:

$$x = 0{,}02065 \text{ mol}.$$

Por tanto, en el primer equilibrio hay $1{,}979$ mol de N_2, $0{,}979$ mol de O_2 y $0{,}0413$ mol de NO.

Al añadir 1 mol de oxígeno, el cociente de reacción disminuye y el equilibrio avanza a la derecha. Tras la adición, ambos reactivos tienen inicialmente $2 - x = 1{,}97935$ mol. Si reaccionan y mol, las cantidades son $1{,}97935 - y$, $1{,}97935 - y$ y $2(x + y)$. Sustituyendo de nuevo en K_c se obtiene $y = 0{,}00858$ mol:

$$n_{N_2} = n_{O_2} = 1{,}971 \text{ mol}, \qquad n_{NO} = 0{,}0585 \text{ mol}.$$

Dividiendo entre 2 L, $[N_2] = [O_2] = 0{,}985$ M y $[NO] = 0{,}0292$ M.

> Inicial: $(1{,}979; 0{,}979; 0{,}0413)$ mol; tras añadir O_2 : $(1{,}971; 1{,}971; 0{,}0585)$ mol.

Problema 2 · Pureza del sulfato de aluminio

La reacción ajustada es

$$Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 \longrightarrow 3BaSO_4 + 2AlCl_3.$$

La masa molar de $BaSO_4$ es 233 g mol^{-1}, así que 2,00 g corresponden a $2/233 = 8{,}584 \cdot 10^{-3}$ mol. Por la proporción estequiométrica, se consumen los mismos moles de $BaCl_2$:

$$m(BaCl_2) = (8{,}584 \cdot 10^{-3})(208) = 1{,}79 \text{ g}.$$

Por cada 3 mol de precipitado se consume 1 mol de sulfato de aluminio. La masa molar de $Al_2(SO_4)_3$ es 342 g/mol:

$$m_{\text{puro}} = \frac{8{,}584 \cdot 10^{-3}}{3}(342) = 0{,}979 \text{ g}, \quad \%\text{ pureza} = \frac{0{,}979}{1{,}00}100 = 97{,}9\%.$$

> $m(BaCl_2) = 1{,}79$ g; pureza $= 97{,}9\%$.

Opción B

Problema 1 · Disolución de ácido bromoacético

La fórmula del ácido bromoacético es $BrCH_2COOH$, con masa molar 139 g mol^{-1}. La concentración inicial es

$$C = \frac{5/139}{0{,}250} = 0{,}1439 \text{ M}.$$

Para el equilibrio $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, si x se disocia,

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} = 1{,}25 \cdot 10^{-3}.$$

La raíz positiva de la ecuación cuadrática da $x = 0{,}01280$ M, por lo que

$$\alpha = \frac{x}{C} = 0{,}08896 = 8{,}90\%.$$

Para la neutralización completa, la reacción con KOH es 1:1. Hay $5/139 = 0{,}03597$ mol de ácido, y $M(\text{KOH}) = 56$ g mol^{-1}:

$$m(\text{KOH}) = (0{,}03597)(56) = 2{,}01 \text{ g}.$$

$$\boxed{\alpha = 8{,}90\%; \qquad m(\text{KOH}) = 2{,}01 \text{ g}.}$$

Problema 2 · Vaporización del agua

Para $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$, se restan los datos del líquido a los del gas:

$$\Delta H^\circ = (-242) - (-286) = 44 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ = 188 - 70 = 118 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}.$$

A 298 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 44 - 298(0{,}118) = 8{,}836 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

En el equilibrio entre líquido y vapor, $\Delta G^\circ = 0$; por tanto,

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{44000}{118} = 372{,}9 \text{ K}.$$

$$\boxed{\Delta H^\circ = 44 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\circ = 118 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}; \quad \Delta G^\circ_{298} = 8{,}836 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad T = 372{,}9 \text{ K}.}$$