Química · PAU Madrid

Convocatoria de julio · 2020

Resolución razonada de todas las cuestiones y problemas del enunciado.

Cuestión A.1 · Propiedades periódicas

a) Configuración electrónica

El aluminio tiene 13 electrones y el magnesio 12. Sus configuraciones son

$$\text{Al}: 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^1, \qquad \text{Mg}: 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2.$$

b) Radio atómico

Ambos están en el periodo 3. Al avanzar de izquierda a derecha aumenta la carga nuclear efectiva y los electrones son atraídos con más fuerza. Por ello, el radio del Mg es mayor que el del Al. **c) Segunda energía de ionización del Al**

La primera ionización elimina el electrón $3p$: $\text{Al}: [\text{Ne}]3s^2 3p^1 \rightarrow \text{Al}^+: [\text{Ne}]3s^2$. La segunda debe arrancar un electrón $3s$, más ligado al núcleo que el electrón $3p$ eliminado primero; además, se extrae de un catión. Así, la segunda energía de ionización es mayor que la primera. **d) Energía disponible para ionizar Mg**

Para ionizar un mol de átomos de Mg gaseosos se necesitan $738{,}1$ kJ. Como $500 < 738{,}1$, esa energía no basta para ionizar completamente un mol. **Cuestión A.2 · Carácter ácido, básico o neutro**

a) Ácido acético y NaOH en proporción estequiométrica

Los moles iniciales son $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0{,}100 \cdot 0{,}2 = 0{,}020$ y $n(\text{NaOH}) = 0{,}200 \cdot 0{,}1 = 0{,}020$ mol. Se neutralizan por completo:

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}.$$

Queda acetato, base conjugada de un ácido débil; se hidroliza formando OH^-. La disolución resultante es básica. **b) Amoniaco**

El amoniaco reacciona con el agua según $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Al producirse iones hidróxido, la disolución es básica. **c) Ácido clorhídrico y NaOH**

Hay $0{,}100 \cdot 0{,}2 = 0{,}020$ mol de HCl y $0{,}150 \cdot 0{,}2 = 0{,}030$ mol de NaOH. Tras la neutralización sobra $0{,}010$ mol de NaOH en $0{,}250$ L:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0{,}010}{0{,}250} = 0{,}040\ \text{M}, \quad pOH = -\log(0{,}040) = 1{,}40, \quad pH = 14 - pOH = 12{,}60.$$

La disolución es básica. **d) Hipobromito de sodio**

El ion Na^+ no hidroliza, pero el hipobromito es la base conjugada del ácido débil HBrO:

$$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{OH}^-.$$

Se forman iones hidróxido, así que la disolución es básica. **Cuestión A.3 · Reacciones orgánicas**

- a) La hidrogenación añade hidrógeno al doble enlace, en presencia de un catalizador:

  $$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3.$$

  El producto es butano; se trata de una adición.
- b) Un oxidante fuerte transforma el alcohol primario en ácido carboxílico:

  $$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2[\text{O}] \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$$

  Pentan-1-ol se oxida a ácido pentanoico.
- c) En medio acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro:

  $$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH(OH)} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{NaCl}.$$

  Se forman butan-2-ol y cloruro de sodio; es una sustitución nucleófila.
- d) La esterificación entre ácido propanoico y metanol es

  $$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

  Se forman propanoato de metilo y agua.

Problema A.4 · Equilibrio de descomposición del agua

Para $2\mathrm{H_2O(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)}$, $\Delta n = 3 - 2 = 1$, y se cumple $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$. **a) Cálculo de K_c**

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{4{,}2 \cdot 10^{-5}}{0{,}082 \cdot 2600} = 1{,}97 \cdot 10^{-7}.$$

b) Moles de oxígeno en el equilibrio

Llamamos x a los moles de oxígeno formados. La tabla de avance es

	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{H_2}$	$\mathrm{O_2}$
n_{inicial}	1	0	0
$n_{\text{equilibrio}}$	$1-2x$	$2x$	x

Con $q = RT/V = 0{,}082 \cdot 2600/100 = 2{,}132$ atm mol^{-1}, las presiones parciales son $p_{\mathrm{H_2O}} = (1-2x)q$, $p_{\mathrm{H_2}} = 2xq$ y $p_{\mathrm{O_2}} = xq$. Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$4{,}2 \cdot 10^{-5} = \frac{(2xq)^2(xq)}{[(1-2x)q]^2} = \frac{4x^3 q}{(1-2x)^2}.$$

La solución física, con $0 < x < 0{,}5$, es $x = 0{,}0166$ mol. Por tanto,

$$\boxed{n_{\text{equilibrio}}(\mathrm{O_2}) \simeq 0{,}017 \text{ mol}}$$

c) Efecto de reducir el volumen

Al disminuir el volumen aumenta la presión. El equilibrio se desplaza hacia el lado con menor número de moles gaseosos: a la izquierda, donde hay 2 moles de gas frente a 3.

Problema A.5 · Pila Zn/Fe y reacción del zinc

a) Potencial de la pila

El potencial de reducción del hierro es mayor, así que $\mathrm{Fe^{2+}}$ se reduce en el cátodo y el zinc se oxida en el ánodo:

$$\text{Ánodo: } \mathrm{Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-},$$

$$\text{Cátodo: } \mathrm{Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe},$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = (-0{,}44) - (-0{,}76) = 0{,}32 \text{ V}.$$

b) Zinc y ácido nítrico

La masa de zinc puro es $317{,}5 \cdot 0{,}90 = 285{,}75$ g, es decir, $n(\mathrm{Zn}) = 285{,}75/65{,}4 = 4{,}369$ mol. Si se emplea el modelo escolar de desplazamiento de hidrógeno, el ajuste sería

$$\mathrm{Zn + 2HNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2}.$$

La proporción de Zn a $\mathrm{H_2}$ es 1:1. Aplicando el rendimiento del 80%, $n(\mathrm{H_2}) = 4{,}369 \cdot 0{,}80 = 3{,}495$ mol, y

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3{,}495 \cdot 0{,}082 \cdot 298}{1} = 85{,}4 \text{ L}.$$

El resultado de 42,76 L impreso en el enunciado no se obtiene de esta proporción: equivale a dividir los moles de zinc entre 2 antes de aplicar el rendimiento. Además, el ácido nítrico es oxidante y, en condiciones reales, el producto de reducción del nitrato suele ser un óxido de nitrógeno, no $\mathrm{H_2}$; el enunciado no especifica condiciones para fijar ese producto. Por ello, el apartado tiene una inconsistencia química y numérica.

$$\boxed{V(\mathrm{H_2}) = 85{,}4 \text{ L} \quad \text{si se adopta el modelo simplificado}}$$

Cuestión B.1 · Estructura y fuerzas intermoleculares

a) Pares enlazantes y libres

En H_2O, el oxígeno forma dos enlaces O–H y mantiene dos pares libres. En PF_3, el fósforo forma tres enlaces P–F y conserva un par libre. **b) Hibridación y geometría**

En ambos átomos centrales hay cuatro regiones electrónicas, por lo que se describe una hibridación sp^3 y una distribución electrónica tetraédrica. La geometría molecular del agua es angular; la de PF_3, piramidal trigonal. **c) Polaridad**

El agua es polar: su geometría angular impide que se cancelen los dipolos O–H. PF_3 también es polar: su geometría piramidal hace que los dipolos P–F no se anulen. **d) Fuerzas intermoleculares**

El agua presenta puentes de hidrógeno, además de interacciones dipolo-dipolo y de London. PF_3 presenta fuerzas dipolo-dipolo y de London, pero no puentes de hidrógeno. **Cuestión B.2 · Reacciones orgánicas**

a) Deshidratación de pentan-2-ol

La eliminación de agua puede dar dos alquenos; predomina el más sustituido, pent-2-eno:

$$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH=CHCH_2CH_3 + H_2O.$$

También puede formarse pent-1-eno en menor proporción. Es una eliminación; los productos orgánicos son pent-2-eno (mayoritario) y pent-1-eno (minoritario). **b) Reducción de propanona**

La adición de hidrógeno reduce el grupo carbonilo a alcohol secundario:

$$CH_3COCH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3.$$

Propanona $\rightarrow$ propan-2-ol. **c) Propan-2-ol y ácido acético**

La esterificación es

$$CH_3CH(OH)CH_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH(CH_3)_2 + H_2O.$$

Se forman propan-2-il etanoato (acetato de isopropilo) y agua. **d) Adición de HCl**

El protón se adiciona al carbono del doble enlace que deja el carbocatión más estable en el otro carbono. Así, el cloro queda en C3:

$$CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2C(Cl)(CH_3)CH_2CH_3.$$

Se obtiene 3-cloro-3-metilpentano por adición.

Academia de Matemáticas, Física y Química · Clases individuales y grupales · Preparación Selectividad, PCE y +25 · tuprofealrescate.com

Problema B.3 · Solubilidad del hidróxido de calcio

a) Equilibrio de solubilidad

$$\mathrm{Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac).}$$

Si su solubilidad molar es s, entonces $[\mathrm{Ca^{2+}}] = s$ y $[\mathrm{OH^-}] = 2s$. **b) Producto de solubilidad**

La masa molar del hidróxido es $40{,}1 + 2(16+1) = 74{,}1\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$. Convertimos la solubilidad dada a molar:

$$s = \frac{0{,}96\ \mathrm{g\,L^{-1}}}{74{,}1\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1{,}296 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}.$$

Por la estequiometría del equilibrio,

$$K_{ps} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 8{,}70 \cdot 10^{-6}.$$

c) pH de la disolución saturada

La concentración de hidróxido es $2s = 2{,}591 \cdot 10^{-2}$ M. Luego

$$pOH = -\log(2s) = 1{,}587, \qquad pH = 14 - pOH = 12{,}41.$$

d) Efecto de aumentar el pH

Aumentar el pH implica aumentar $[\mathrm{OH^-}]$, ion común en el equilibrio. Para mantener constante K_{ps}, el equilibrio se desplaza hacia el sólido; la solubilidad disminuye. **Problema B.4 · Redox de cloruro y permanganato**

a) Semirreacciones y agentes redox

El cloruro se oxida a cloro y es el reductor. El manganeso del permanganato pasa de $+7$ a $+2$, por lo que $\mathrm{MnO_4^-}$ es el oxidante. En medio ácido:

$$\mathrm{Oxidación:\ 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-,}$$
$$\mathrm{Reducción:\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.}$$

Igualamos diez electrones (oxidación por 5 y reducción por 2):

$$\mathrm{10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.}$$

La ecuación molecular ajustada es

$$\mathrm{10NaCl + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Cl_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O.}$$

b) Masa de NaCl para obtener cloro

La presión es $P = 750/760 = 0{,}9868$ atm, el volumen es 1000 L y la temperatura $T = 303$ K. Los moles de cloro que se recogen son

$$n_{\mathrm{real}}(\mathrm{Cl_2}) = \frac{PV}{RT} = \frac{0{,}9868 \cdot 1000}{0{,}082 \cdot 303} = 39{,}72\ \mathrm{mol}.$$

Con un rendimiento del 80%, la cantidad teórica correspondiente es $39{,}72/0{,}80 = 49{,}65$ mol. La ecuación ajustada requiere 10 mol de NaCl por cada 5 mol de cloro, es decir, 2 mol de NaCl por mol de $\mathrm{Cl_2}$:

$$n(\mathrm{NaCl}) = 2 \cdot 49{,}65 = 99{,}30\ \mathrm{mol}, \qquad m = 99{,}30 \cdot 58{,}5 = 5{,}81 \cdot 10^3\ \mathrm{g}.$$

$$\boxed{m(\mathrm{NaCl}) = 5{,}81\ \mathrm{kg}}$$

Problema B.5 · Disolución de ácido peryódico

a) pH de HIO_4 0,10 M

El ácido es débil y monoprotónico: $HIO_4 + H_2O \rightleftharpoons IO_4^- + H_3O^+$. Si $x = [H_3O^+]$, entonces $K_a = x^2/(0{,}10 - x) = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$. Al resolver la ecuación de segundo grado se obtiene $x = 0{,}03782$ M, por lo que

$$pH = -\log(0{,}03782) = 1{,}42.$$

b) Preparación por dilución

Conservamos los moles de soluto: $C_1V_1 = C_2V_2$. Así,

$$V_1 = \frac{0{,}020 \cdot 250\ \text{mL}}{0{,}10} = 50\ \text{mL}.$$

c) Neutralización con NaOH

Los moles de ácido son $0{,}200 \cdot 0{,}10 = 0{,}020$ mol; los de base, $0{,}125 \cdot 0{,}16 = 0{,}020$ mol. Están en proporción 1:1 y se alcanza el punto de equivalencia:

$$HIO_4 + NaOH \longrightarrow NaIO_4 + H_2O.$$

El ion IO_4^- es la base conjugada de un ácido débil, por lo que se hidroliza ligeramente y el pH final es básico.

$$\boxed{pH_{\text{final}} > 7}$$

tuProfealRescate