Química · PAU Madrid

Septiembre de 2003

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Temperaturas de fusión y enlaces

El nitrógeno sólido está formado por moléculas pequeñas N_2, unidas mediante fuerzas de dispersión débiles; le corresponde $-196°C$. El BCl_3 también es molecular, pero su mayor tamaño hace que sus fuerzas intermoleculares sean más intensas; le corresponde $-107°C$. El aluminio es un sólido metálico, con enlace metálico, y funde a $650°C$. El diamante es una red covalente tridimensional de átomos de carbono, cuya fusión requiere romper enlaces covalentes; le corresponde $3550°C$.

$$\boxed{N_2: -196°C;\quad BCl_3: -107°C;\quad Al: 650°C;\quad \text{diamante}: 3550°C.}$$

Cuestión 2 · Energía libre de Gibbs

a) Una reacción en equilibrio puede tener $\Delta G = 0$; por tanto, es falsa.

b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, así que depende de la temperatura; es falsa.

c) Si $\Delta G > 0$, la reacción directa no es espontánea en esas condiciones; es verdadera.

d) $\Delta G < 0$ indica espontaneidad, no rapidez. La velocidad depende de la energía de activación; es falsa.

$$\boxed{\text{a) Falsa; b) Falsa; c) Verdadera; d) Falsa.}}$$

Cuestión 3 · Ley de velocidad

La ley es $v = k[A]$: la reacción es de primer orden respecto de A y la velocidad no depende directamente de las concentraciones de los productos.

- Si el volumen se reduce a la mitad sin cambiar los moles, $[A]$ se duplica y también lo hace v.
- Cambiar las concentraciones de los productos, a volumen constante, no cambia v según la ley dada.
- Un catalizador disminuye la energía de activación y aumenta k, por lo que aumenta la velocidad.
- Al subir la temperatura aumenta, en general, la constante cinética k según Arrhenius; la velocidad aumenta.

$$\boxed{v \text{ se duplica al reducir } V \text{ a la mitad; no cambia con productos; aumenta con catalizador y temperatura.}}$$

Cuestión 4 · Fuerza de ácidos y bases conjugadas

Mayor K_a significa ácido más fuerte. Con los datos,

$$HClO_2 > HF > C_6H_5COOH > HCN$$

en acidez. A igual concentración, $HClO_2$ origina la disolución de menor pH. Las bases conjugadas son ClO_2^-, F^-, $C_6H_5COO^-$ y CN^-. La base conjugada es tanto más débil cuanto más fuerte es su ácido; por tanto, el orden decreciente de basicidad es

$$CN^- > C_6H_5COO^- > F^- > ClO_2^-.$$

$$\boxed{\text{Acidez: } HClO_2 > HF > C_6H_5COOH > HCN;\quad \text{basicidad: } CN^- > C_6H_5COO^- > F^- > ClO_2^-.}$$

Cuestión 5 · Reacciones orgánicas

a) Con ácido sulfúrico y calor, la deshidratación de un propanol da propeno. Tanto el propan-1-ol como el propan-2-ol conducen al mismo alqueno:

$$CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O.$$

Es una eliminación.

b) La adición de HCl al 1-buteno sigue la orientación de Markovnikov:

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3CHClCH_2CH_3,$$

que forma mayoritariamente 2-clorobutano.

c) En medio acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro:

$$CH_3CHClCH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3CHOHCH_3 + NaCl.$$

Se obtiene propan-2-ol por sustitución.

d) La hidrogenación completa del propino añade dos moléculas de hidrógeno:

$$CH_3C{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{cat.} CH_3CH_2CH_3.$$

El producto es propano; es una adición.

Se obtienen propeno, 2-clorobutano, propan-2-ol y propano, respectivamente.

tuProfealRescate

Opción A

Problema 1 · Ionización de un ácido débil

El grado de disociación es $0{,}5\% = 0{,}005$. En una disolución $C = 0{,}3$ M, la concentración ionizada es $x = \alpha C = 0{,}0015$ M. Para HA $\rightleftharpoons$ $H^+ + A^-$:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} = \frac{(0{,}0015)^2}{0{,}3 - 0{,}0015} = 7{,}54 \cdot 10^{-6}.$$

Como $[H^+] = x$, $pH = -\log(0{,}0015) = 2{,}82$. Finalmente, $K_w = [H^+][OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{0{,}0015} = 6{,}67 \cdot 10^{-12} \text{ M}.$$

$$\boxed{K_a = 7{,}54 \cdot 10^{-6}; \quad pH = 2{,}82; \quad [OH^-] = 6{,}67 \cdot 10^{-12} \text{ M}.}$$

Problema 2 · Enlace O–H y calentamiento de agua

La combustión completa, con todas las especies gaseosas, es

$$C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g).$$

Aproximamos ΔH como energía de enlaces rotos menos energía de enlaces formados. Se rompen 10 enlaces C–H, 3 C–C y 6,5 O=O; se forman 8 C=O y 10 O–H:

$$-2642 = [10(413) + 3(346) + 6{,}5(487)] - [8(730) + 10E_{O-H}].$$

Despejando,

$$E_{O-H} = \frac{8333{,}5 - 5840 + 2642}{10} = 513{,}55 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para calentar 50 m^3 de agua, usamos $m = 50000$ kg, pues $\rho = 1$ kg/L, y $q = mc\Delta T$:

$$q = (50000)(4{,}18)(27 - 14) = 2{,}717 \cdot 10^6 \text{ kJ}.$$

Una bombona contiene 6000 g, es decir, $6000/58 = 103{,}45$ mol de butano. Su combustión libera $103{,}45(2642) = 273310$ kJ, suponiendo transferencia íntegra del calor al agua. Así,

$$N = \frac{2{,}717 \cdot 10^6}{273310} = 9{,}94 \text{ bombonas}.$$

$$\boxed{E_{O-H} = 513{,}55 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad N \approx 9{,}94 \text{ bombonas (10 completas)}.}$$

Opción B

Problema 1 · Electrolisis y volumen de hidrógeno

Para depositar cobre, $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$. Cinco gramos son $5/63{,}5 = 0{,}07874$ mol de Cu; hacen falta dos moles de electrones por mol de cobre:

$$Q = n_e F = 2\left(\frac{5}{63{,}5}\right)(96500) = 15197 \text{ C}.$$

Si se emplea la misma carga para reducir protones, $2H^+ + 2e^- \to H_2$, cada mol de hidrógeno requiere la misma carga que cada mol de cobre depositado. Por ello $n(H_2) = 0{,}07874$ mol. A 30 °C y 770 mmHg ($P = 770/760$ atm):

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0{,}07874)(0{,}082)(303)}{770/760} = 1{,}93 \text{ L}.$$

$$\boxed{Q = 1{,}52 \cdot 10^4 \text{ C}; \qquad V(H_2) = 1{,}93 \text{ L}.}$$

Problema 2 · Disociación de PCl_5

La reacción es $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. La cantidad inicial es

$$n_0 = \frac{3}{31 + 5(35{,}5)} = 0{,}01439 \text{ mol}.$$

Con $P = 2$ atm, $V = 0{,}500$ L y $T = 573$ K, el total de moles en equilibrio es

$$n_{tot} = \frac{PV}{RT} = \frac{(2)(0{,}500)}{(0{,}082)(573)} = 0{,}02128 \text{ mol}.$$

Como la disociación de cada mol inicial aumenta el total en α mol, $n_{tot} = n_0(1+\alpha)$ y $\alpha = 0{,}479$, es decir, $47{,}9\%$. Las fracciones molares son $y_{PCl_5} = (1-\alpha)/(1+\alpha)$ y $y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = \alpha/(1+\alpha)$. Entonces

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = P\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0{,}596 \text{ atm}.$$

$$\boxed{\alpha = 47{,}9\%; \qquad K_p = 0{,}596 \text{ atm}.}$$