Química · PAU Madrid

Junio de 2003

Resolución razonada de las cuestiones y de las dos opciones.

Cuestiones

Cuestión 1 · Posición y propiedades periódicas

$Z = 17$ es cloro (A); $Z = 19$ es potasio (B); $Z = 35$ es bromo (C); y $Z = 11$ es sodio (D).

- Cloro está en el período 3; también lo está Na (D). K y Br están en el período 4.
- Cl y Br pertenecen al grupo 17, por lo que C está en el mismo grupo que A.
- Ninguno de B, C o D es más electronegativo que el cloro; el cloro tiene la mayor electronegatividad de los cuatro.
- K y Na, metales alcalinos, tienen menor primera energía de ionización que Cl. K está más abajo en el grupo que Na, por lo que su electrón externo se extrae con menor energía.

Período de A: D; grupo de A: C.
Ninguno es más electronegativo que A; B y D tienen menor energía de ionización.

Cuestión 2 · pH de disoluciones de sales

Una sal formada por un ácido o una base fuertes suele ser neutra; sus iones conjugados no hidrolizan apreciablemente. Comparamos las constantes de los iones que sí hidrolizan.

- NaF es básica: F^- es la base conjugada del ácido débil HF.
- En NH_4CN, $K_b(CN^-) = K_w/K_a(HCN) = 1{,}61 \cdot 10^{-5}$, mucho mayor que $K_a(NH_4^+) = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$. Predomina la basicidad y el pH es mayor que 7.
- En NH_4F, $K_a(NH_4^+) = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$ supera a $K_b(F^-) = K_w/K_a(HF) = 1{,}49 \cdot 10^{-11}$. Predomina la acidez.
- NH_4Cl es ácida: NH_4^+ acidifica y Cl^-, conjugado de un ácido fuerte, no neutraliza esa acidez.

NaF : básica; NH_4CN : básica; NH_4F : ácida; NH_4Cl : ácida.

Cuestión 3 · Equilibrio y presión

a) Una constante de equilibrio se construye con actividades positivas y no puede ser negativa. La afirmación es falsa.

b) Al aumentar la temperatura, un equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico. En una reacción exotérmica, se favorecen los reactivos; la afirmación es falsa.

c) Si $\Delta n_g = 0$, un cambio de presión por variación de volumen no favorece a ninguno de los lados, pues ambos tienen el mismo número total de moles gaseosos. Es verdadera para gases ideales.

d) A temperatura fija, la presión o el volumen pueden modificar la composición de equilibrio, pero no el valor de K. La afirmación es falsa.

a) Falsa; b) Falsa; c) Verdadera; d) Falsa.

Cuestión 4 · Espontaneidad y electrólisis

Usamos $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}}$. Un valor positivo indica reacción espontánea en el sentido escrito.

- **a)** $Fe^{2+} + Zn \rightarrow Fe + Zn^{2+}$: $E^\circ = -0{,}44 - (-0{,}77) = +0{,}33$ V; es espontánea.
- **b)** La formación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua invierte la reducción de O_2; $E^\circ_{\text{celda}} = 0 - 1{,}23 = -1{,}23$ V. No es espontánea y requiere electrólisis.
- **c)** En $I_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2I^- + 2Fe^{3+}$, $E^\circ = 0{,}53 - 0{,}77 = -0{,}24$ V. El sentido escrito no es espontáneo; puede forzarse electrolíticamente.
- **d)** En $Fe + 2Cr^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2Cr^{2+}$, $E^\circ = -0{,}42 - (-0{,}44) = +0{,}02$ V; es espontánea.

Espontáneas: a) y d); requieren electrólisis en el sentido escrito: b) y c).

Cuestión 5 · Fórmula molecular y desarrollada

Comparamos el número de átomos de cada fórmula con $C_4H_8O_2$:

- El ácido butanoico, $CH_3CH_2CH_2COOH$, tiene fórmula $C_4H_8O_2$.
- El butanodial, $OHCCH_2CH_2CHO$, tiene fórmula $C_4H_6O_2$.

- El butano-1,4-diol, $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, tiene fórmula $C_4H_{10}O_2$.
- El ácido 2-metilpropanoico, $(CH_3)_2CHCOOH$, tiene fórmula $C_4H_8O_2$.

Corresponde al ácido butanoico y al ácido 2-metilpropanoico.

TuProfeAlRescate

Opción A

Problema 1 · Combustión del etanol

A 25 °C, el agua producto es líquida, como especifican los datos. La reacción ajustada es

$$\mathrm{C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)}.$$

Con $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$:

$$\Delta H^\circ = 2(-393{,}5) + 3(-285{,}8) - (-277{,}3) = -1367{,}1 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 2(213{,}6) + 3(69{,}9) - 160{,}5 - 3(205) = -138{,}6 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}.$$

Así, a 298 K,

$$\Delta G^\circ = -1367{,}1 - 298(-0{,}1386) = -1325{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para relacionar entalpía y energía interna usamos $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$. Solo contamos gases: $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$;

$$\Delta U = \Delta H - (-1)RT = -1367{,}1 + \frac{(8{,}31)(298)}{1000} = -1364{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

A 727 °C, $T = 1000$ K. Suponiendo constantes los datos, $\Delta G^\circ = -1367{,}1 - 1000(-0{,}1386) = -1228{,}5$ kJ/mol, aún negativo; la reacción sigue siendo espontánea.

$$\boxed{\Delta G^\circ_{298} = -1325{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta U_{298} = -1364{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta G^\circ_{1000} < 0.}$$

Problema 2 · Ácido acético y ácido clorhídrico

El ácido acético tiene concentración inicial $C = 0{,}010$ M y grado de ionización $\alpha = 0{,}042$. Su concentración ionizada es $x = \alpha C = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ M. Para $\mathrm{CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-}$,

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} = \frac{(4{,}2 \cdot 10^{-4})^2}{0{,}010 - 4{,}2 \cdot 10^{-4}} = 1{,}84 \cdot 10^{-5}.$$

Un ácido fuerte como HCl debe aportar la misma concentración de $\mathrm{H_3O^+}$ que la disolución de ácido acético. Por tanto, $[\mathrm{HCl}] = x$.

$$\boxed{K_a = 1{,}84 \cdot 10^{-5}; \qquad [\mathrm{HCl}] = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ M}.}$$

Opción B

Problema 1 · Oxidación del bromuro con ácido sulfúrico

El bromuro se oxida y el sulfato concentrado se reduce:

$$2\mathrm{Br}^- \longrightarrow \mathrm{Br_2} + 2\mathrm{e}^-, \qquad \mathrm{SO_4^{2-}} + 4\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{SO_2} + 2\mathrm{H_2O}.$$

La reacción iónica sumada es $2\mathrm{Br}^- + \mathrm{SO_4^{2-}} + 4\mathrm{H}^+ \to \mathrm{Br_2} + \mathrm{SO_2} + 2\mathrm{H_2O}$. La ecuación molecular queda

$$2\mathrm{KBr} + 2\mathrm{H_2SO_4} \longrightarrow \mathrm{K_2SO_4} + \mathrm{Br_2} + \mathrm{SO_2} + 2\mathrm{H_2O}.$$

De 20 g de KBr ($M = 119$ g/mol) hay $20/119 = 0{,}1681$ mol. La proporción 2:1 da $0{,}08403$ mol de bromo. Su masa es $0{,}08403(160) = 13{,}45$ g; con densidad $2{,}8$ g/cm^3:

$$V(\mathrm{Br_2}) = \frac{13{,}45}{2{,}8} = 4{,}80 \text{ cm}^3.$$

$$\boxed{V(\mathrm{Br_2}) = 4{,}80 \text{ cm}^3.}$$

Problema 2 · Equilibrio de disociación de $\mathrm{N_2O_4}$

Para $\mathrm{N_2O_4(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{NO_2(g)}$, la relación entre constantes es

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_g}, \qquad \Delta n_g = 2 - 1 = 1.$$

Así, $K_c = 0{,}249/[(0{,}082)(305)] = 9{,}95 \cdot 10^{-3}$ M.

Sea α el grado de disociación del mol inicial. En el equilibrio hay $1-\alpha$ mol de $\mathrm{N_2O_4}$, 2α mol de $\mathrm{NO_2}$ y $1+\alpha$ mol en total. La presión total satisface $P = (1+\alpha)RT/V$. Sustituimos las presiones parciales en K_p:

$$K_p = \frac{p_{\mathrm{NO_2}}^2}{p_{\mathrm{N_2O_4}}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha}\frac{RT}{V}.$$

Con $V = 22$ L, la solución física es $\alpha \approx 0{,}212$. Por tanto,

$$\chi_{\mathrm{N_2O_4}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0{,}650, \qquad \chi_{\mathrm{NO_2}} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0{,}350,$$

$$P_{\text{total}} = \frac{(1+\alpha)(0{,}082)(305)}{22} = 1{,}38 \text{ atm}.$$

$$\boxed{K_c = 9{,}95 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad \chi_{\mathrm{N_2O_4}} = 0{,}650; \quad \chi_{\mathrm{NO_2}} = 0{,}350; \quad P = 1{,}38 \text{ atm}.}$$