Química · PAU Madrid

Convocatoria de septiembre · 2013

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Configuración, equilibrio y reactividad

Cuestión 1 · Elementos con $Z = 12$, $Z = 17$ y $Z = 18$

a) Los elementos son magnesio, Mg; cloro, Cl; y argón, Ar:

$$\text{Mg} : [\text{Ne}]\, 3s^2, \qquad \text{Cl} : [\text{Ne}]\, 3s^2\, 3p^5, \qquad \text{Ar} : [\text{Ne}]\, 3s^2\, 3p^6.$$

b) Para dar los números cuánticos del último electrón fijamos el orden de los orbitales p como $m_l = -1, 0, +1$, primero con $m_s = +\frac{1}{2}$ y después con $m_s = -\frac{1}{2}$. Con esta convención:

Elemento	(n, l, m_l, m_s) del último electrón
Mg	$(3, 0, 0, -\frac{1}{2})$
Cl	$(3, 1, 0, -\frac{1}{2})$
Ar	$(3, 1, +1, -\frac{1}{2})$

En los orbitales degenerados p, el valor de m_l elegido puede variar si se cambia el orden de llenado; los números de la tabla corresponden a la convención indicada.

c) El magnesio pierde sus dos electrones $3s$ y forma Mg^{2+}, con configuración de neón. El cloro gana un electrón y forma Cl^-, con configuración de argón. El argón ya tiene una capa de valencia completa y, en condiciones ordinarias, permanece como átomo neutro.

d) El orden creciente del primer potencial de ionización es

$$\text{Mg} < \text{Cl} < \text{Ar}.$$

En el periodo 3 la carga nuclear efectiva aumenta hacia la derecha, haciendo más difícil extraer un electrón. El argón, además, tiene la subcapa $3p$ completa.

Cuestión 2 · Carácter ácido o básico de disoluciones

a) El ácido hipocloroso es un ácido débil:

$$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-.$$

La formación de H_3O^+ da a la disolución carácter ácido.

b) El cloruro de litio se disocia completamente:

$$\text{LiCl} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{Cl}^-.$$

Procede de una base fuerte y un ácido fuerte; sus iones apenas se hidrolizan, por lo que la disolución es aproximadamente neutra.

c) El hidróxido de sodio es una base fuerte:

$$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-.$$

La formación de OH^- hace que la disolución sea básica.

d) El nitrito de magnesio se disocia según

$$\text{Mg(NO}_2)_2 \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NO}_2^-.$$

El ion nitrito es la base conjugada del ácido débil HNO_2, pues

$$K_b(\text{NO}_2^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HNO}_2)} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-4}} = 2{,}5 \cdot 10^{-11}.$$

Se hidroliza formando OH^-:

$$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-.$$

Por ello, en el modelo habitual de sales de ácido débil y base fuerte, la disolución es débilmente básica.

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

a) La hidrogenación del 3-metil-1-buteno añade hidrógeno al doble enlace:

$$\mathrm{CH_2{=}CHCH(CH_3)CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3.}$$

Se forma 2-metilbutano. Es una reacción de adición.

b) La deshidratación del 1-butanol elimina agua y produce 1-buteno:

$$\mathrm{CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_3 + H_2O.}$$

Se realiza con ácido sulfúrico y calor; es una eliminación.

c) La deshidrohalogenación del 2-bromo-2-metilpropano elimina HBr:

$$\mathrm{(CH_3)_3CBr + KOH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + KBr + H_2O.}$$

Se forma 2-metilpropeno. Es una reacción de eliminación.

d) El permanganato oxida el grupo aldehído del propanal a ácido carboxílico:

$$\mathrm{CH_3CH_2CHO + [O] \longrightarrow CH_3CH_2COOH.}$$

El producto es ácido propanoico; se trata de una oxidación.

Problema 1 · Descomposición del fosgeno

a) Inicialmente solo hay fosgeno. Usamos la ecuación de los gases ideales para obtener su concentración:

$$PV = nRT, \qquad C_0 = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{0{,}92}{(0{,}082)(500)} = 2{,}24 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{M}.$$

b) Para el equilibrio

$$\mathrm{COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g),}$$

sea x la concentración de fosgeno que se descompone. Las concentraciones de equilibrio son $C_0 - x$, x y x, respectivamente. Entonces

$$K_c = \frac{[\mathrm{CO}][\mathrm{Cl_2}]}{[\mathrm{COCl_2}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 4{,}63 \cdot 10^{-3}.$$

Al resolver

$$x^2 + (4{,}63 \cdot 10^{-3})x - (4{,}63 \cdot 10^{-3})(2{,}24 \cdot 10^{-2}) = 0$$

y elegir la raíz positiva, obtenemos $x = 8{,}14 \cdot 10^{-3}$ M. Por tanto,

$$[\mathrm{CO}] = [\mathrm{Cl_2}] = 8{,}14 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{M}, \qquad [\mathrm{COCl_2}] = 1{,}43 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{M}.$$

c) A temperatura y volumen constantes, la presión parcial de cada gas se obtiene de $p_i = [i]RT$:

$$p_{\mathrm{CO}} = p_{\mathrm{Cl_2}} = (8{,}14 \cdot 10^{-3})(0{,}082)(500) = 0{,}334\ \mathrm{atm},$$

$$p_{\mathrm{COCl_2}} = (1{,}43 \cdot 10^{-2})(0{,}082)(500) = 0{,}586\ \mathrm{atm}.$$

Problema 2 · Oxidación del ácido clorhídrico con dióxido de manganeso

a) El manganeso pasa de $+4$ en $\mathrm{MnO_2}$ a $+2$, por lo que se reduce. El cloruro pasa de -1 a 0 y se oxida. En medio ácido, las semirreacciones son

$$\text{Reducción: } \mathrm{MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O},$$

$$\text{Oxidación: } \mathrm{2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-}.$$

Al sumarlas:

$$\mathrm{MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O.}$$

La ecuación molecular ajustada es

$$\mathrm{MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.}$$

b) La masa molar del $\mathrm{MnO_2}$ es $55 + 2(16) = 87\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$. Los moles de sólido son

$$n(\mathrm{MnO_2}) = \frac{0{,}5}{87} = 5{,}75 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

La reacción requiere 4 mol de HCl por mol de $\mathrm{MnO_2}$:

$$n(\mathrm{HCl}) = 4(5{,}75 \cdot 10^{-3}) = 2{,}30 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol}.$$

En 1 L de disolución comercial hay

$$n(\mathrm{HCl}) = \frac{(1{,}17\ \mathrm{g\,mL^{-1}})(1000\ \mathrm{mL})(0{,}35)}{36{,}5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 11{,}22\ \mathrm{mol},$$

por lo que $C = 11{,}22$ M. El volumen que contiene los moles requeridos es

$$V = \frac{n}{C} = \frac{2{,}30 \cdot 10^{-2}}{11{,}22} = 2{,}05 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{L} = 2{,}05\ \mathrm{mL}.$$

Opción B · Enlace, equilibrio y termoquímica

Cuestión 1 · Verdadero o falso

a) Falsa. Que los enlaces sean polares no garantiza que la molécula tenga momento dipolar resultante: en una molécula simétrica, los dipolos pueden cancelarse, como ocurre en CF_4.

b) Falsa. La hibridación sp^2 combina un orbital s y dos orbitales p; no se forma combinando dos orbitales s y dos p.

c) Verdadera. En disolución acuosa, un compuesto iónico se separa en iones móviles, que transportan la corriente eléctrica.

d) Falsa. El HF tiene mayor temperatura de ebullición que el HCl porque sus moléculas forman enlaces de hidrógeno.

Cuestión 2 · Equilibrio gaseoso general

Para

$$\mathrm{aA(g)} + \mathrm{bB(g)} \rightleftharpoons \mathrm{cC(l)} + \mathrm{dD(g)},$$

el líquido puro C no interviene en el cociente de reacción.

a) La expresión de la constante de presión es

$$K_p = \frac{p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

b) Al duplicar el volumen, disminuyen a la mitad las presiones parciales gaseosas. El equilibrio se desplaza hacia el lado con más moles de gas: hacia los reactivos si $a+b>d$, hacia los productos si $a+b<d$, y no se desplaza si $a+b=d$.

c) Al aumentar la presión parcial de A, el sistema consume parte del reactivo añadido y se desplaza hacia la derecha, formando más C y D.

d) K_p depende de la temperatura. Si la reacción directa es endotérmica, al aumentar la temperatura K_p aumenta; si es exotérmica, K_p disminuye. Sin conocer el carácter térmico de esta reacción, no se puede determinar cuál de los dos cambios ocurre.

Cuestión 3 · Oxidaciones con cloro o yodo

a) Para oxidar plata a Ag^+ usamos cloro, cuyo potencial de reducción es mayor que el de Ag^+/Ag:

$$\text{Oxidación: } 2\mathrm{Ag} \longrightarrow 2\mathrm{Ag^+} + 2\mathrm{e^-},$$
$$\text{Reducción: } \mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Cl^-}.$$

La reacción global es

$$\mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{Ag} \longrightarrow 2\mathrm{Cl^-} + 2\mathrm{Ag^+}, \qquad E^\circ = 1{,}36 - 0{,}80 = +0{,}56\ \mathrm{V}.$$

El yodo no sirve, pues $0{,}53 - 0{,}80 < 0$.

b) Para oxidar bromuro a bromo también se utiliza cloro:

$$\mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{Br^-} \longrightarrow 2\mathrm{Cl^-} + \mathrm{Br_2}, \qquad E^\circ = 1{,}36 - 1{,}06 = +0{,}30\ \mathrm{V}.$$

El yodo no puede oxidar Br^-, ya que $0{,}53 - 1{,}06 < 0$.

Problema 1 · Oxidación del etanol a ácido acético

a) La masa molar del etanol es $46\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$. Si se queman $2{,}5$ g, se consumen

$$n = \frac{2{,}5}{46} = 0{,}05435\ \mathrm{mol}.$$

Al liberarse 75 kJ, su entalpía molar de combustión es

$$\Delta H_c^\circ(\text{etanol}) = -\frac{75}{0{,}05435} = -1380\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

Para el ácido acético, $M = 60\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$, así que $1{,}5$ g son $0{,}0250$ mol:

$$\Delta H_c^\circ(\text{ácido acético}) = -\frac{21}{0{,}0250} = -840\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

b) La reacción del enunciado está ajustada:

$$\mathrm{CH_3CH_2OH(l)} + \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow \mathrm{CH_3COOH(l)} + \mathrm{H_2O(l)}.$$

Por la ley de Hess, se suma la combustión del etanol con la reacción inversa de combustión del ácido acético:

$$\Delta H_{\mathrm{r}}^{\circ} = \Delta H_{\mathrm{c}}^{\circ}(\text{etanol}) - \Delta H_{\mathrm{c}}^{\circ}(\text{ácido acético}) = -1380 - (-840) = -540 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

c) La relación entre entalpía y energía interna es

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT.$$

En la reacción hay un mol gaseoso en los reactivos y ninguno en los productos, de modo que $\Delta n_g = -1$. Por tanto,

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT = -540 - (-1)\frac{(8{,}31)(298)}{1000} = -537{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Problema 2 · Valoración del ácido acetilsalicílico

a) Para preparar 250 mL de NaOH $0{,}2$ M:

$$n = CV = (0{,}2)(0{,}250) = 0{,}050 \text{ mol}, \qquad m = nM = (0{,}050)(40) = 2{,}0 \text{ g}.$$

b) Representamos el ácido acetilsalicílico como HA. La neutralización es

$$\mathrm{HA} + \mathrm{NaOH} \longrightarrow \mathrm{NaA} + \mathrm{H_2O}.$$

c) En el punto de equivalencia, los moles de ácido y base son iguales:

$$n(HA) = n(\mathrm{NaOH}) = (0{,}2)(0{,}0125) = 2{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

La masa molar del ácido acetilsalicílico, $\mathrm{C_9H_8O_4}$, es 180 g mol^{-1}. Su masa en la muestra es

$$m(HA) = (2{,}50 \cdot 10^{-3})(180) = 0{,}450 \text{ g}.$$

Por tanto, el porcentaje en masa en la aspirina de $0{,}650$ g es

$$\%\,(HA) = \frac{0{,}450}{0{,}650}\,100 = 69{,}23\%.$$

d) En 250 mL de agua se disuelven $0{,}450$ g de ácido, es decir,

$$n(HA) = \frac{0{,}450}{180} = 2{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \qquad C_0 = \frac{2{,}50 \cdot 10^{-3}}{0{,}250} = 0{,}0100 \text{ M}.$$

Si $x = [\mathrm{H_3O^+}]$, el equilibrio del ácido débil cumple

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = 2{,}64 \cdot 10^{-5}.$$

Al resolver $x^2 + K_a x - K_a C_0 = 0$, se obtiene $x = 5{,}06 \cdot 10^{-4}$ M. Así,

$$pH = -\log(5{,}06 \cdot 10^{-4}) = 3{,}30.$$