Química · PAU Madrid

Convocatoria de julio · 2018

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, ácido-base y reacciones

Cuestión 1 · Átomos, radios y espectro del hidrógeno

a) Para el átomo A, $Z = 7$, hay siete electrones; para B, $Z = 26$, hay veintiséis. Aplicando el orden de llenado y la regla de Hund:

$$\begin{aligned} &\text{A(N)}: 1s^2 2s^2 2p^3, && 3 \text{ electrones desapareados en tres orbitales } 2p,\\ &\text{B(Fe)}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6, && 4 \text{ desapareados en orbitales } 3d. \end{aligned}$$

En Fe, los cinco orbitales $3d$ se ocupan primero con un electrón; el sexto se aparea en uno de ellos, y quedan cuatro sin pareja.

b) Los iones K^+ y Cl^- tienen 18 electrones, pero al formar K^+ el potasio pierde el nivel $4s$, mientras que Cl^- gana un electrón en el nivel externo $3p$. Por ello, el átomo neutro de K es mayor que $0{,}134$ nm y el átomo de Cl es menor que $0{,}134$ nm.

c) La menor longitud de onda absorbible corresponde a la mayor diferencia de energía posible: la transición desde el nivel fundamental $n = 1$ hasta el límite de ionización $n_f \to \infty$. Con la fórmula de Rydberg,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = R_H, \qquad \lambda_{\text{min}} = \frac{1}{1{,}097\cdot 10^7} = 9{,}12\cdot 10^{-8}\ \text{m} = 91{,}2\ \text{nm}.$$

Cuestión 2 · Neutralizaciones

En cada mezcla comparamos los moles de ácido y base que reaccionan:

$$\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}, \qquad \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}.$$

- a) Hay $0{,}050(0{,}1) = 0{,}0050$ mol de cada reactivo. Se forma acetato sódico; el ion acetato es la base conjugada de un ácido débil y la disolución resulta **básica**.
- b) Los moles de HCl y NaOH son ambos $0{,}0050$. Se obtiene NaCl, sal de ácido y base fuertes, por lo que el pH es **neutro**.
- c) Hay $0{,}0050$ mol de HCl y $0{,}0025$ mol de NaOH. Queda ácido fuerte en exceso, así que el pH es **ácido**.
- d) HCl y NH_3 aportan cada uno $0{,}0050$ mol. Se forma NH_4Cl; el ion NH_4^+ es ácido, así que la disolución queda **ácida**.

Cuestión 3 · Reacciones orgánicas

a) La deshidratación del butan-2-ol es una eliminación. Por la regla de Záitsev predomina el alqueno más sustituido, but-2-eno:

$$\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{calor}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

b) Un alcohol secundario se oxida a cetona; el propan-2-ol da propanona:

$$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + [\text{O}] \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

c) Ácido etanoico y propan-1-ol reaccionan por esterificación:

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

Se forma etanoato de propilo y agua. **d)** En medio acuoso, el ion hidróxido sustituye al cloro del cloroetano:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaCl}.$$

Es una sustitución nucleófila; se obtiene etanol.

Problema 1 · Equilibrio de formación de HI

Sea x el avance de $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$. Como se forman 8,6 mol de HI, $2x = 8{,}6$, de donde $x = 4{,}3$. En el equilibrio hay 2,7 mol de H_2, 0,7 mol de I_2 y 8,6 mol de HI. En 20 L:

$$[\text{H}_2] = 0{,}135, \quad [\text{I}_2] = 0{,}035, \quad [\text{HI}] = 0{,}430 \quad (\text{mol L}^{-1}).$$

Por la ley de acción de masas,

$$K_c = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]} = \frac{0{,}430^2}{(0{,}135)(0{,}035)} = 39{,}1.$$

La presión parcial del hidrógeno se calcula con la ecuación de los gases ideales, usando sus moles en equilibrio:

$$p_{\mathrm{H_2}} = \frac{nRT}{V} = \frac{(2{,}7)(0{,}082)(623)}{20} = 6{,}90 \text{ atm}.$$

Como la reacción directa es exotérmica, elevar la temperatura favorece la reacción inversa: disminuye la cantidad de HI y también disminuye K_c. El resultado orientativo impreso para la presión parcial (1,788 atm) no concuerda con los datos del enunciado.

Problema 2 · Redox de dióxido de manganeso

El Mn pasa de $+4$ en $\mathrm{MnO_2}$ a $+2$; el cloro pasa de -1 a 0. En medio ácido, las semirreacciones son

$$\text{Oxidación: } 2\mathrm{Cl^-} \longrightarrow \mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{e^-},$$
$$\text{Reducción: } \mathrm{MnO_2} + 4\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Mn^{2+}} + 2\mathrm{H_2O}.$$

Al sumarlas y añadir los iones espectadores, se obtiene

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

c) Los moles de cloro se obtienen de $PV = nRT$:

$$n(\mathrm{Cl_2}) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(7{,}3)}{(0{,}082)(293)} = 0{,}304 \text{ mol}.$$

La proporción $\mathrm{MnO_2} : \mathrm{Cl_2}$ es 1:1 y $M(\mathrm{MnO_2}) = 55 + 2(16) = 87$ g mol^{-1}:

$$m(\mathrm{MnO_2}) = (0{,}304)(87) = 26{,}4 \text{ g}.$$

d) Se consumen cuatro moles de HCl por cada mol de cloro: $n(\mathrm{HCl}) = 4(0{,}304) = 1{,}214$ mol. Un litro de disolución comercial contiene $1180(0{,}38) = 448{,}4$ g de HCl, es decir, $448{,}4/36{,}5 = 12{,}3$ mol. Por tanto,

$$V_{\text{comercial}} = \frac{1{,}214}{12{,}3} = 0{,}0989 \text{ L} = 98{,}9 \text{ mL}.$$

Al conservar las cifras de la ecuación de los gases se obtiene 26,4 g y 98,9 mL. Los valores orientativos 26,1 g y 97,7 mL se reproducen al redondear prematuramente la cantidad de cloro a 0,30 mol.

Opción B · Enlace, solubilidad y pilas

Cuestión 1 · Geometría y polaridad

a) En $\mathrm{NH_3}$, el N central forma tres enlaces sencillos y conserva un par libre. En $\mathrm{CO_2}$, el C central forma dos enlaces dobles (cuatro pares enlazantes en total) y no conserva pares libres.

b) Cuatro regiones electrónicas alrededor del N conducen a hibridación sp^3 y geometría molecular piramidal trigonal. El C del $\mathrm{CO_2}$ tiene dos regiones electrónicas opuestas, hibridación sp y geometría lineal.

c) El amoniaco presenta fuerzas de dispersión, interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno, porque sus enlaces N–H y su par libre permiten esa interacción. En el dióxido de carbono, que es apolar, predominan las fuerzas de dispersión de London.

d) $\mathrm{NH_3}$ es polar: los dipolos N–H no se cancelan en la geometría piramidal. $\mathrm{CO_2}$ es apolar, ya que sus dos dipolos C=O iguales y opuestos se cancelan.

Cuestión 2 · Identificación de compuestos

a) Para que la reducción de $\mathrm{C_3H_6O}$ produzca un alcohol primario, A debe ser el aldehído propanal, y B, propan-1-ol:

$$\mathrm{CH_3CH_2CHO} + 2[\mathrm{H}] \longrightarrow \mathrm{CH_3CH_2CH_2OH}.$$

b) La oxidación del aldehído produce ácido propanoico, C:

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

c) B y C se esterifican para formar propanoato de propilo:

$$\mathrm{CH_3CH_2CH_2OH} + \mathrm{CH_3CH_2COOH} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3} + \mathrm{H_2O}.$$

d) Un isómero de función de propanal es la cetona propanona, $\mathrm{CH_3COCH_3}$.

Problema 1 · Precipitación de sulfatos

Los equilibrios son

$$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^{2-}, \qquad BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}.$$

b) Sea s la solubilidad molar del sólido. Para el sulfato de plata, $[Ag^+] = 2s$, $[SO_4^{2-}] = s$, y

$$K_{ps} = 4s^3, \qquad s = \sqrt[3]{\frac{1{,}6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1{,}587 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

Con $M(Ag_2SO_4) = 312$ g mol^{-1}, su solubilidad en masa es $sM = 4{,}95$ g L^{-1}. En esa disolución $[Ag^+] = 2s = 3{,}175 \cdot 10^{-2}$ M.

Para el sulfato de bario, $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$, por lo que

$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-10}} = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Con $M(BaSO_4) = 233$ g mol^{-1}, esto equivale a $2{,}44 \cdot 10^{-3}$ g L^{-1}.

c) El K_2SO_4 aporta el ion común SO_4^{2-}. El equilibrio de disolución se desplaza hacia el sólido y disminuye la solubilidad del Ag_2SO_4.

Cuestión 3 · Pila Daniell y desplazamiento metálico

a–b) Una pila Daniell se construye con un electrodo de Zn en disolución de Zn^{2+} y un electrodo de Cu en disolución de Cu^{2+}, unidos por un conductor y un puente salino. El Zn es el ánodo (oxidación) y el Cu el cátodo (reducción):

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-, \qquad Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s).$$

Los electrones circulan externamente desde Zn hacia Cu. El Zn pasa a la disolución como Zn^{2+}, mientras que Cu^{2+} sale de su disolución y se deposita como Cu. El puente salino permite la migración de iones y evita la acumulación de carga.

c) Para el recipiente de plomo, el potencial de la reacción $Pb + Cu^{2+} \to Pb^{2+} + Cu$ es

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red}}(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ_{\text{red}}(Pb^{2+}/Pb) = 0{,}34 - 0{,}13 = 0{,}21 \text{ V} > 0.$$

La reacción es espontánea: el Pb se oxida y se deposita cobre sobre el recipiente.

Problema 2 · Ácido cianhídrico

a) La masa molar del HCN es 27 g mol^{-1}, de modo que

$$n = \frac{0{,}675}{27} = 0{,}0250 \text{ mol}, \qquad C = \frac{0{,}0250}{0{,}500} = 0{,}0500 \text{ M}.$$

b) Para $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$, sea $x = [H_3O^+]$. Como $K_a = 10^{-9{,}2} = 6{,}31 \cdot 10^{-10}$,

$$K_a = \frac{x^2}{0{,}0500 - x} \simeq \frac{x^2}{0{,}0500}, \qquad x = \sqrt{K_a C} = 5{,}62 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

La aproximación es válida porque $x \ll C$. Así, $pH = -\log x = 5{,}25$.

c) El HCl es un ácido fuerte y se disocia por completo; para alcanzar el mismo pH debe aportar esa misma concentración de H_3O^+:

$$C(HCl) = 5{,}62 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$