Química · PAU Madrid

Convocatoria de junio · 2018

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, ácido-base y equilibrio

Cuestión 1 · Configuración electrónica y tabla periódica

La configuración termina en $3d^6$, por lo que corresponde al hierro, $Z = 26$:

$$\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 = [\text{Ar}] 4s^2 3d^6.$$

Está en el periodo 4 (mayor número cuántico principal ocupado) y en el grupo 8. Es un metal de transición y conduce la electricidad en estado sólido gracias a sus electrones deslocalizados.

- a) Falsa: no es del grupo 17, sino del grupo 8.
- b) Falsa: pertenece al periodo 4, no al 3.
- c) Verdadera: el hierro metálico conduce la corriente eléctrica.
- d) Falsa: para $l = 1$, el número cuántico magnético debe ser $m_l = -1, 0$ o 1. El valor -2 no está permitido.

Problema 1 · Equilibrios ácido-base

a) Un ácido cede un protón al agua y una base lo acepta. Así, el ácido nitroso y el ion hidrogenosulfato pueden ceder protones, mientras que el amoniaco los acepta:

$$\begin{aligned} \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^- \quad (\text{ácido}),\\ \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad (\text{base}),\\ \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad (\text{ácido}). \end{aligned}$$

El ion HSO_4^- es anfótero, pues también puede aceptar un protón del agua:

$$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^-.$$

b) A igual concentración, el ácido salicílico, con $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$, se ioniza más que el acético, cuyo $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Produce más H_3O^+, por lo que tiene menor pH.

c) Para $C = 0{,}45$ M, sea $x = [\text{OH}^-]$ en el equilibrio $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Entonces

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}, \qquad x^2 + K_b x - K_b C = 0.$$

La raíz positiva es $x = 2{,}83 \cdot 10^{-3}$ M. Por tanto,

$$pOH = -\log x = 2{,}55, \qquad pH = 14 - pOH = 11{,}45.$$

Con los datos impresos se obtiene $pH \simeq 11{,}45$; el valor orientativo del enunciado (11,28) no coincide.

Cuestión 2 · Isomería y reacciones orgánicas

a) Dos isómeros de función de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ son propanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, y propanona, CH_3COCH_3: uno es un aldehído y el otro una cetona.

b) Al calentar butan-2-ol con ácido sulfúrico se elimina agua. Según la regla de Záitsev, predomina el alqueno más sustituido, but-2-eno:

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

Es una reacción de eliminación; también puede formarse but-1-eno en menor proporción.

c) La reducción de un aldehído da un alcohol primario. El butanal se reduce a butan-1-ol:

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

Problema 2 · Equilibrio de disociación

Tomamos como base un mol inicial de AB_3. Si $\alpha = 0{,}65$, en $\text{AB}_3 \rightleftharpoons \text{AB}_2 + \frac{1}{2}\text{B}_2$ quedan $1 - \alpha$ mol de AB_3, se forman α mol de AB_2 y $\alpha/2$ mol de B_2. El total es $1 + \alpha/2 = 1{,}325$ mol. Las presiones parciales son las

fracciones molares por la presión total:

$$p_{AB_3} = \frac{0{,}35}{1{,}325}(0{,}25) = 0{,}0660 \text{ atm},$$
$$p_{AB_2} = \frac{0{,}65}{1{,}325}(0{,}25) = 0{,}1226 \text{ atm},$$
$$p_{B_2} = \frac{0{,}325}{1{,}325}(0{,}25) = 0{,}0613 \text{ atm}.$$

La expresión de la constante respeta los coeficientes estequiométricos:

$$K_p = \frac{p_{AB_2} p_{B_2}^{1/2}}{p_{AB_3}} = 0{,}462.$$

Como $\Delta n_g = 1 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}$, se cumple $K_p = K_c(RT)^{1/2}$:

$$K_c = \frac{0{,}462}{\sqrt{0{,}082 \cdot 298}} = 9{,}31 \cdot 10^{-2}.$$

Cuestión 3 · Reacciones de desplazamiento metálico

a) En ácido clorhídrico, los protones pueden reducirse a hidrógeno ($E^\circ_{H^+/H_2} = 0$ V). Un metal se disuelve espontáneamente si su oxidación acoplada a esa reducción tiene potencial positivo; esto sucede para los metales con potencial estándar de reducción negativo. De la lista, se disuelven Na, Zn, Fe, Mn, mientras que Cu y Ag no lo hacen.

b) Para depositar un metal sobre el hierro, el hierro debe oxidarse y el catión añadido reducirse. El potencial de celda es $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red}}(M^{n+}/M) - E^\circ_{\text{red}}(Fe^{2+}/Fe)$. Para plata vale $0{,}80 - (-0{,}44) = 1{,}24$ V > 0, por lo que

$$Fe + 2Ag^+ \longrightarrow Fe^{2+} + 2Ag.$$

La reacción es espontánea y se deposita Ag. Para Zn y Mn se obtienen, respectivamente, $-0{,}32$ V y $-0{,}74$ V; en esos casos no se forma una capa metálica.

Opción B · Tendencias periódicas, cinética y electrólisis

Cuestión 1 · Magnesio y cloro

a) El magnesio pierde dos electrones y el cloro gana uno:

$$Mg^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 = [Ne], \qquad Cl^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [Ar].$$

b) El electrón más externo del Mg está en $3s$; sus números cuánticos pueden ser $(n, l, m_l, m_s) = (3, 0, 0, -\frac{1}{2})$ para el segundo electrón del orbital.

c) Ambos están en el periodo 3. El radio disminuye de izquierda a derecha al aumentar la carga nuclear efectiva; por ello, el orden creciente es $r(Cl) < r(Mg)$.

d) La primera energía de ionización aumenta generalmente a lo largo del periodo. Por tanto, $E_i(Mg) < E_i(Cl)$.

Cuestión 2 · Ley de velocidad

La ley de velocidad viene dada por los órdenes experimentales, no por los coeficientes de la ecuación:

$$v = k[A][B]^2.$$

Para $3A + B \to 2C + D$, la velocidad de reacción y las velocidades de cambio de las concentraciones se relacionan así:

$$v = -\frac{1}{3}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}.$$

Por tanto, $-d[B]/dt = \frac{1}{3}(-d[A]/dt)$: la desaparición de B no es el doble, sino un tercio de la desaparición de A.

Como v se mide en mol $L^{-1}s^{-1}$, las unidades de k son

$$[k] = \frac{\text{mol}\,L^{-1}s^{-1}}{(\text{mol}\,L^{-1})^3} = L^2 \text{mol}^{-2} s^{-1}.$$

La diferencia entre energías de activación es $E_{a,\text{directa}} - E_{a,\text{inversa}} = -27$ kJ mol^{-1}, igual a ΔH; la reacción directa es exotérmica, no endotérmica. Si se duplica el volumen a temperatura constante, las concentraciones se reducen a la mitad y, manteniendo k, la velocidad queda multiplicada por $(1/2)(1/2)^2 = 1/8$.

Problema 1 · Electrólisis de NaCl fundido

En el cátodo ocurre la reducción y en el ánodo la oxidación:

$$\text{Cátodo: } \mathrm{Na^+ + e^- \longrightarrow Na},$$
$$\text{Ánodo: } \mathrm{2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-}.$$

La reacción global no es espontánea. Con los potenciales de reducción, el potencial mínimo ideal que debe vencer la fuente es

$$E^\circ_{\text{necesario}} = E^\circ(\mathrm{Cl_2/Cl^-}) - E^\circ(\mathrm{Na^+/Na}) = 1{,}36 - (-2{,}71) = 4{,}07 \text{ V}.$$

Para producir un mol de $\mathrm{Cl_2}$ hacen falta dos moles de electrones. Por la ley de Faraday, $Q = n(e^-)F$, y $Q = It$:

$$t = \frac{2F}{I} = \frac{2(96485)}{10} = 19297 \text{ s} \simeq 5{,}36 \text{ h}.$$

Problema 2 · Disolución comercial y neutralización

a) En un litro de ácido comercial hay $1{,}84 \cdot 1000 \cdot 0{,}964$ g de $\mathrm{H_2SO_4}$. Con $M = 98$ g mol^{-1}, su concentración es

$$C = \frac{1840(0{,}964)}{98} = 18{,}1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Para preparar $0{,}200$ L a $0{,}5$ M se necesitan $n = CV = 0{,}100$ mol. Usando $C_1V_1 = C_2V_2$:

$$V_1 = \frac{(0{,}5)(0{,}200)}{18{,}1} = 5{,}52 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5{,}52 \text{ mL}.$$

b) Consideramos los dos protones del ácido sulfúrico neutralizados. La mezcla contiene $2(0{,}025)(0{,}1) = 0{,}0050$ mol de equivalentes ácidos y $(0{,}050)(0{,}5) = 0{,}0250$ mol de $\mathrm{OH^-}$. Sobran $0{,}0200$ mol de base en $0{,}075$ L:

$$[\mathrm{OH^-}] = \frac{0{,}0200}{0{,}075} = 0{,}2667 \text{ M}, \quad pOH = 0{,}574, \quad pH = 13{,}43.$$

Cuestión 3 · Nomenclatura y oxidación orgánica

a) $\mathrm{HOCH_2CH_2CH=CHCH_3}$ es pent-3-en-1-ol; $\mathrm{CH_3COCH_2COCH_3}$ es pentano-2,4-diona.

b) El permanganato en medio ácido oxida el hexan-2-ol, un alcohol secundario, a cetona. Representamos el oxidante como $[\mathrm{O}]$:

$$\mathrm{CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O}.$$

El reactivo es hexan-2-ol y el producto es hexan-2-ona; se trata de una oxidación.

c) El polímero procede de la adición de eteno, $\mathrm{CH_2=CH_2}$:

$$\mathrm{n\,CH_2=CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n}.$$

El producto es polietileno y la reacción es una polimerización por adición.