Química · PAU Madrid

Convocatoria de junio · 2013

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, ácido-base y redox

Cuestión 1 · Flúor y sodio

a) Los elementos de números atómicos 9 y 11 son flúor, F, y sodio, Na:

$$\text{F}: 1s^2\,2s^2\,2p^5, \qquad \text{Na}: 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1.$$

b) El sodio tiene mayor segundo potencial de ionización. Tras perder su primer electrón, forma Na^+, con configuración de gas noble. El segundo electrón tendría que extraerse de una capa interna completa; en cambio, F^+ aún puede perder un electrón de su subcapa $2p$.

c) El flúor es más electronegativo: está en la parte superior derecha de la tabla periódica y atrae con más fuerza los electrones compartidos.

d) El compuesto es fluoruro de sodio, NaF. El sodio cede un electrón y el flúor lo capta, formando Na^+ y F^-; la atracción electrostática entre ellos corresponde a un enlace iónico.

Cuestión 2 · Disoluciones y solubilidad

a) Falsa. Al mezclar volúmenes iguales de un ácido débil y una base débil de la misma concentración, las cantidades de sustancia son iguales, pero el pH depende de las fortalezas relativas K_a y K_b. Solo sería neutro bajo condiciones particulares.

b) Verdadera. El HCl es un ácido fuerte y se ioniza formando H_3O^+. El CaCl_2 no neutraliza esos iones; por tanto, la mezcla conserva carácter ácido.

c) Falsa. En las disoluciones acuosas habituales, OH^- actúa como base: acepta protones y forma agua. El ion hidróxido no se considera un electrolito anfótero en este contexto.

d) Falsa. A temperatura fija, la constante del producto de solubilidad depende de la sal y no aumenta por añadir un ion común. El ion común reduce la solubilidad, pero K_{ps} permanece constante.

Cuestión 3 · Reacción de cinc y plata con ácido

a) El gas que se desprende al introducir Zn en HCl es hidrógeno. El cinc desplaza al hidrógeno del ácido:

$$\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2.$$

b) El cinc se oxida espontáneamente frente a H^+, cuyo potencial estándar de reducción es 0 V. Por ello $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$. La plata no desplaza al hidrógeno del ácido, de modo que $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > 0$.

c) Sí se produce reacción. El ion plata se reduce y el cinc se oxida:

$$\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}.$$

Como AgCl es poco soluble, puede escribirse la reacción global con el sólido:

$$\text{Zn} + 2\text{AgCl(s)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2(\text{ac}) + 2\text{Ag}.$$

El cinc es más reductor que la plata, por lo que el proceso es espontáneo.

Problema 1 · Combustión del propano

a) La combustión completa ajustada es

$$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}).$$

b) Estimamos la entalpía a partir de las energías de enlace:

$$\Delta H_\text{c}^\circ \approx \sum E(\text{enlaces rotos}) - \sum E(\text{enlaces formados}).$$

Se rompen 8 enlaces C–H, 2 enlaces C–C y 5 enlaces O=O; se forman 6 enlaces C=O y 8 enlaces O–H:

$$\begin{aligned}\Delta H_\text{c}^\circ &\approx [8(415) + 2(347) + 5(494)] - [6(730) + 8(460)] \\ &= 6484 - 8060 \\ &= -1576\ \text{kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

El signo negativo indica que la combustión es exotérmica.

c) La energía liberada, 5990 kJ, corresponde a

$$n(\mathrm{C_3H_8}) = \frac{5990}{1576} = 3{,}80 \text{ mol}.$$

Por estequiometría, cada mol de propano produce 3 mol de dióxido de carbono:

$$n(\mathrm{CO_2}) = 3(3{,}80) = 11{,}42 \text{ mol}.$$

A $25°$C (298 K) y 760 mmHg $= 1$ atm, aplicamos $PV = nRT$:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(11{,}42)(0{,}082)(298)}{1} = 278{,}6 \text{ L}.$$

Problema 2 · Equilibrio de formación de fluoruro de hidrógeno

Sea x el número de moles de $\mathrm{H_2}$ y $\mathrm{F_2}$ que reaccionan:

$$\mathrm{H_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2HF(g)}.$$

En el equilibrio quedan $1 - x$ mol de cada reactivo y se forman $2x$ mol de HF.

a) En 10 L, las concentraciones son $(1-x)/10$ para cada reactivo y $2x/10$ para HF. Usamos la expresión de K_c:

$$K_c = \frac{[\mathrm{HF}]^2}{[\mathrm{H_2}][\mathrm{F_2}]} = \frac{(2x/10)^2}{((1-x)/10)^2} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 6{,}6 \cdot 10^{-4}.$$

Tomando la raíz positiva:

$$\frac{2x}{1-x} = \sqrt{6{,}6 \cdot 10^{-4}} \quad \Longrightarrow \quad x = 0{,}01268 \text{ mol}.$$

Por tanto, quedan sin reaccionar

$$n(\mathrm{H_2}) = 1 - x = 0{,}9873 \text{ mol}.$$

b) En el equilibrio hay $0{,}9873$ mol de $\mathrm{H_2}$, $0{,}9873$ mol de $\mathrm{F_2}$ y $2x = 0{,}02536$ mol de HF. Aplicando $p_i = n_i RT/V$, con $T = 298$ K:

$$p_{\mathrm{H_2}} = p_{\mathrm{F_2}} = \frac{(0{,}9873)(0{,}082)(298)}{10} = 2{,}41 \text{ atm},$$

$$p_{\mathrm{HF}} = \frac{(0{,}02536)(0{,}082)(298)}{10} = 0{,}062 \text{ atm}.$$

c) La relación entre constantes es

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}.$$

Aquí $\Delta n_g = 2 - (1 + 1) = 0$, por lo que

$$K_p = K_c = 6{,}6 \cdot 10^{-4}.$$

Opción B · Enlace, equilibrio y reacciones orgánicas

Cuestión 1 · Enlace, geometría y solubilidad

a) HCl, CF_4 y CH_2Cl_2 son sustancias covalentes moleculares; los enlaces H–Cl, C–F y C–Cl son polares. El KF es iónico, formado por K^+ y F^-. Aunque los enlaces C–F son polares, CF_4 es apolar por su simetría.

b) En HCl, la estructura de Lewis es $H-Cl$; el Cl conserva tres pares de electrones no enlazantes. Al ser una molécula diatómica, su geometría es lineal.

En CF_4, el carbono central forma cuatro enlaces sencillos C–F y cada F tiene tres pares no enlazantes. Las cuatro regiones de enlace se disponen tetraédricamente.

En CH_2Cl_2, el carbono central forma dos enlaces C–H y dos C–Cl; cada Cl conserva tres pares no enlazantes. La geometría alrededor del carbono es tetraédrica. Como los sustituyentes no son todos iguales, los dipolos no se cancelan y la molécula es polar.

c) El KF y el HCl son solubles en agua: el primero se disocia en iones y el segundo se ioniza. El CH_2Cl_2 tiene cierta solubilidad por ser polar, aunque es limitada. El CF_4, apolar, es prácticamente insoluble.

Cuestión 2 · Equilibrio de combustión del metanol

Primero ajustamos la reacción:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + 2CO_2(g).$$

a) Los líquidos puros no aparecen en K_p; solo incluimos la presión parcial del oxígeno:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{O_2}^3}.$$

b) La reacción directa es exotérmica. Si aumenta la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, hacia los reactivos, y disminuye la cantidad de CO_2.

c) El $CH_3OH(l)$ es un líquido puro, cuya actividad permanece constante mientras siga presente como fase. Aumentar la cantidad de esta fase no desplaza el equilibrio ni cambia la cantidad de CO_2 en el equilibrio.

d) Si se retira CO_2, disminuye la cantidad de un producto y el equilibrio se desplaza hacia la derecha para producir más CO_2.

Cuestión 3 · Transformaciones orgánicas

a) Con ácido sulfúrico concentrado y calor, el 1-butanol se deshidrata y forma 1-buteno:

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

Es una reacción de eliminación.

b) El ácido propanoico y el metanol forman propanoato de metilo y agua:

$$CH_3CH_2COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O.$$

Es una esterificación.

c) La hidrogenación completa del propino requiere dos moles de hidrógeno por mol de alquino:

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

Es una reacción de adición.

d) El clorometano se transforma en metanol por sustitución nucleófila con hidróxido acuoso:

$$CH_3Cl + NaOH(ac) \longrightarrow CH_3OH + NaCl.$$

Es una sustitución nucleófila.