

UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2003 / ENUNCIADOS

1.- Responde a las siguientes cuestiones:

- Representa las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas en estado gaseoso indicando el número de pares de electrones enlazantes y no enlazantes (libres) en el entorno de cada átomo central: H_2O ; BeCl_2 ; BCl_3 ; NH_3 .
- Razona que moléculas se pueden considerar como excepciones a la regla del octeto.
- Dibuja la geometría de cada molécula.

DATOS: $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{Be}) = 4$; $Z(\text{B}) = 5$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{H}) = 1$.

2.- Utilizando los datos siguientes:

Sustancia	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H^\circ_f(\text{kJ/mol})$	-84,7	-394	-286

- Calcula las entalpías de combustión del carbón y del etano.
- A partir de los resultados del apartado anterior, calcula qué combustible posee mayor entalpía específica (entalpía de combustión por kg de combustible).
- El dióxido de carbono generado en la combustión contribuye a la contaminación atmosférica. ¿Cuál es el efecto de esta contaminación? Indica otros tres gases que sean también responsables de este tipo de contaminación.

Resultado: a) $\Delta H^\circ_c(\text{C}) = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_c(\text{C}_2\text{H}_6) = -1.561,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) El etano.

3.- Las constantes de acidez del ácido acético, CH_3COOH , y del ácido hipocloroso, HClO , son $1,8 \cdot 10^{-5}$ y $3,2 \cdot 10^{-8}$ respectivamente.

- Escribe la reacción química que, de acuerdo con la teoría de Brönsted-Lowry, justifica el carácter básico de la lejía de hipoclorito de sodio. ¿Podría explicar este carácter básico empleando la teoría de Arrhenius?
- Indica y nombra las bases conjugadas del ácido clorhídrico, HCl , y cloruro de amonio, NH_4Cl y los ácidos conjugados del hidróxido de sodio, NaOH , cianuro de potasio, KCN y carbonato de sodio, Na_2CO_3 .
- Escribe la reacción química del agua con el ácido acético y la expresión de su constante de acidez. Escribe la reacción química del agua con la base conjugada del ácido acético y la expresión de su constante de basicidad.
- Demuestra como se puede calcular la constante de basicidad del ión acetato a partir de la constante de acidez del ácido acético.

4.- A 425°C la K_c del equilibrio $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ vale 54,8.

- Indica en que sentido se desplazará el equilibrio si en un recipiente de 10 L se introducen 12,69 g de I_2 , 1,01 g de H_2 y 25,58 g de HI y se calientan a 425°C .
- Calcula las concentraciones de I_2 , H_2 y HI cuando se alcance el equilibrio.
- Calcula el valor de K_p .

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Resultado: a) $[\text{I}_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{HI}] = 2,94 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; b) $K_p = 54,8$.

5.- En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos en tubos de ensayo:

Tubo	Experimento	Observación
1	$\text{Zn} + \text{HCl}$	Comienza a desprenderse un gas incoloro
2	$\text{Cu} + \text{HCl}$	No ocurre nada
3	$\text{Cu} + \text{ZnSO}_4(\text{aq})$	No ocurre nada
4	$\text{Cu} + \text{AgNO}_3(\text{aq})$	Aparece un depósito gris metálico sobre el cobre

- Escribe las ecuaciones iónicas de las reacciones químicas observadas.
- Señala en cada caso el oxidante y el reductor.
- Justifica las observaciones realizadas utilizando la tabla de potenciales de reducción.
- Dibuja un esquema de la pila que se podría formar a partir de la reacción del tubo 1 indicando el cátodo y el ánodo, el sentido de la corriente de los electrones por el circuito externo y el de migración de los iones en las disoluciones.

DATOS: $E^\circ[\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}] = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ[\text{Ag}^+/\text{Ag}] = 0,80 \text{ V}$.

6.- Contesta a las siguientes cuestiones:

- a) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:
 - 1) 3,4-dimetil-1-pentino.
 - 2) P-diclorobenceno.
 - 3) Dietilamina.
 - 4) Ácido 2-metilpropanoico.
- b) Justifica las siguientes propiedades de sustancias orgánicas:
 - 1) La molécula de CHCl_3 es polar.
 - 2) El etano es menos soluble en agua que el etanol.
- c) Si se añade bromo a una muestra de C_2H_4 , el color rojo del bromo desaparece. Explica el tipo de reacción que ha tenido lugar. Identifica y nombra el compuesto orgánico producido.

BLOQUE 1.- Responde a las siguientes cuestiones:

- a) Representa las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas en estado gaseoso indicando el número de pares de electrones enlazantes y no enlazantes (libres) en el entorno de cada átomo central: H_2O ; BeCl_2 ; BCl_3 ; NH_3 .
- b) Razona que moléculas se pueden considerar como excepciones a la regla del octeto.
- c) Dibuja la geometría de cada molécula.

DATOS: $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{Be}) = 4$; $Z(\text{B}) = 5$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{H}) = 1$.

Solución:

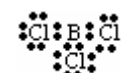
a) El átomo de Be con dos electrones en su capa de valencia y configuración electrónica $2s^2 2p$, después de promocionar uno de los electrones $2s$ a uno de los orbitales $2p$ vacío, alcanza la configuración electrónica en su capa de valencia $2s^1 2p^1$, pudiendo formar dos enlaces covalentes, es decir, consigue covalencia 2. Su estructura de Lewis es:



El átomo de O con 6 electrones en su capa de valencia y configuración electrónica $2s^2 2p^4$, forma dos enlaces covalentes y queda con dos pares de electrones libres, es decir, presenta covalencia 2. Su estructura de Lewis es:



El átomo de B con tres electrones en su capa de valencia y configuración electrónica $2s^2 2p^1$, después de promocionar uno de los electrones $2s$ a uno de los orbitales $2p$ vacío, alcanza la configuración electrónica en su capa de valencia $2s^1 2p^2$, pudiendo formar tres enlaces covalentes, es decir, consigue covalencia 3. Su estructura de Lewis es:



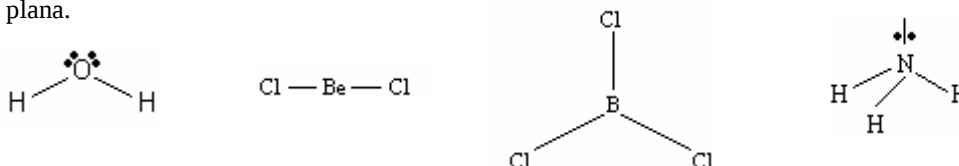
El átomo de N con 5 electrones en su capa de valencia posee covalencia 3, lo que indica que puede formar 3 enlaces covalente y queda con un par de electrones libres.



En las estructuras se aprecia la existencia de dos pares de electrones enlazantes y otros dos libres alrededor del átomo de oxígeno en la molécula H_2O ; dos pares de electrones enlazantes alrededor del átomo de berilio en la molécula BeCl_2 ; tres pares de electrones enlazantes rodeando el átomo de boro en la molécula BCl_3 ; y tres pares de electrones enlazantes y un par de electrones libres alrededor del átomo de nitrógeno en la molécula de NH_3 .

b) La regla del octeto exige que el átomo central de la molécula se encuentre rodeado de cuatro pares de electrones, es decir, que dicho átomo tenga la configuración electrónica estable del gas noble más próximo. Esto lo incumplen las moléculas BeCl_2 y BCl_3 , en las que los átomos de berilio y boro sólo aparecen rodeados por dos y tres pares de electrones respectivamente. Es decir, poseen un octeto incompleto.

c) En las cuatro moléculas, los átomos centrales utilizan en sus uniones con los átomos exteriores orbitales híbridos, siendo sp la hibridación del berilio, sp^2 la del boro y sp^3 la que corresponde a los átomos de oxígeno y nitrógeno. Por ello, cada molécula adopta la geometría correspondiente a su hibridación, si bien las moléculas de agua y amoníaco, sp^3 , debido a la existencia de pares de electrones libres, sus geometrías no son la tetraédrica regular, sino la angular y piramidal trigonal, respectivamente, mientras que las moléculas cloruro de berilio, sp , y tricloruro de boro, sp^2 , sus geometrías son lineal y trigonal plana.

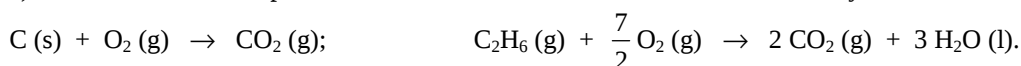
**BLOQUE 2.- Utilizando los datos siguientes:**

Sustancia	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-84,7	-394	-286

- a) Calcula las entalpías de combustión del carbón y del etano.
- b) A partir de los resultados del apartado anterior, calcula qué combustible posee mayor entalpía específica (entalpía de combustión por kg de combustible).
- c) El dióxido de carbono generado en la combustión contribuye a la contaminación atmosférica. ¿Cuál es el efecto de esta contaminación? Indica otros tres gases que sean también responsables de este tipo de contaminación.

Solución:

a) Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de combustión del carbón y etano son:



Las entalpías de combustión (de reacción) para ambas ecuaciones se obtienen de la expresión:

$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$; y como en la combustión del carbono sólo hay una sustancia con entalpía de formación, el $\text{CO}_2 \text{ (g)}$, pues los elementos simples no la tienen, su entalpía de combustión coincide numéricamente con el valor de la entalpía de formación del dióxido de carbono, es decir, $\Delta H_c^\circ (\text{C}) = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; y la del etano:

$$\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} + 3 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6);$$

$$\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286) - (-84,7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.561,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Pasando las entalpías de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, se obtiene la entalpía específica de cada uno de ellos. Para el carbono, su entalpía específica es: $-394 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 32.833,33 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Para el etano, su entalpía específica es: $-1.561,3 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 52.043,33 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

De los valores se deduce que el combustible con mayor entalpía específica es el etano.

c) Al impedir que una gran parte de la energía solar absorbida por la Tierra sea emitida por ésta, en forma de radiación, hacia el exterior, provoca el efecto invernadero, es decir, que la superficie terrestre se calienta por efecto de las radiaciones devueltas por los gases contaminantes que actúan como frontón.

Otros gases que contribuyen al efecto invernaderos son el vapor de agua, metano y óxidos de nitrógeno.

Resultado: a) $\Delta H_c^\circ (\text{C}) = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = -1.561,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) El etano.

BLOQUE 4.- A 425 °C la K_c del equilibrio $\text{I}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI (g)}$ vale 54,8.

a) Indica en que sentido se desplazará el equilibrio si en un recipiente de 10 L se introducen 12,69 g de I_2 , 1,01 g de H_2 y 25,58 g de HI y se calientan a 425 °C.

b) Calcula las concentraciones de I_2 , H_2 y HI cuando se alcance el equilibrio.

c) Calcula el valor de K_p .

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r (\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

$$M (\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M (\text{H}_2) = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M (\text{HI}) = 127,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Los moles de cada una de las sustancias que se introducen en el reactor son:

$$n (\text{I}_2) = 12,69 \text{ g I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g I}_2} = 0,05 \text{ moles}; \quad n (\text{H}_2) = 1,01 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 0,51 \text{ moles};$$

$$n (\text{HI}) = 25,58 \text{ g HI} \cdot \frac{1 \text{ mol HI}}{127,9 \text{ g HI}} = 0,2 \text{ moles}; \text{ y sus concentraciones:}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0,05 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,005 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{0,51 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,051 \text{ M}; \quad [\text{HI}] = \frac{0,2 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}; \text{ y}$$

llevándolas al cociente de reacción y comparando su valor con el de K_c , se determina el sentido en el que se desplaza el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,02^2 \text{ M}^2}{0,005 \text{ M} \cdot 0,051 \text{ M}} = 1,568, \text{ que por ser menor que el valor de } K_c \text{ indica que el}$$

equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Llamando x a los moles de I_2 e H_2 que reaccionan, se formarán $2 \cdot x$ moles de HI, siendo los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio:

	$\text{I}_2 \text{ (g)}$	+	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\rightleftharpoons$	2HI (g)
Moles al inicio:	0,05		0,51		0,2
Moles en el equilibrio:	$0,05 - x$		$0,5 - x$		$0,2 + 2 \cdot x$

y llevando las concentraciones de cada especie en el equilibrio a la constante K_c y operando, se obtiene una ecuación de segundo grado:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \Rightarrow 54,8 = \frac{\left(\frac{0,2 + 2 \cdot x}{10}\right)^2 M^2}{\left(\frac{0,05 - x}{10}\right) M \cdot \left(\frac{0,51 - x}{10}\right) M} = \frac{4 \cdot x^2 + 0,8 \cdot x + 0,04}{x^2 - 0,56 \cdot x + 0,0255}, \text{ de donde resulta:}$$

$50,8 \cdot x^2 - 31,48 \cdot x + 1,357 = 0$, que resuelta produce los valores: $x_1 = 0,57$ moles imposible de tomar por ser un valor superior al de moles de yodo e hidrógenos introducidos, y $x_2 = 0,047$ moles que es el valor que se acepta, siendo las concentraciones de cada especie en el equilibrio:

$$[I_2] = \frac{(0,05 - 0,047) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [H_2] = \frac{(0,51 - 0,047) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ M};$$

$$[HI] = \frac{(0,2 + 2 \cdot 0,047) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 2,94 \cdot 10^{-1} \text{ M}.$$

b) La expresión que relaciona K_p y K_c es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como Δn (moles de productos de reacción menos moles de reactivos) vale cero, $(2 - 2 = 0)$ y $(R \cdot T)^0 = 1$, resulta que $K_p = K_c$, es decir, el valor de $K_p = 54,8$.

Resultado: a) $[I_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[H_2] = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[HI] = 2,94 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; b) $K_p = 54,8$.