

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

1.- Explica las siguientes observaciones utilizando las diferentes teorías de enlace químico:

- La longitud del enlace C – C en el C_2H_4 es 0,134 nm, mientras que el enlace C – C en el C_2H_6 es de 0,154 nm.
- El NH_3 es una molécula piramidal pero el BH_3 es plana.
- El cloro molecular es un gas a temperatura ambiente mientras que el bromo es un líquido a la misma temperatura.
- La temperatura de ebullición del H_2O es 373 K mientras que la del H_2S es de 212 K.

2.- Las entalpías de formación del C_2H_2 (g), CO_2 (g) y H_2O (l) son 224,0, –394,0 y –286,0 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente.

- Escribe la ecuación química correspondiente a la combustión completa del acetileno, C_2H_2 , y determina el calor producido cuando se quema 1 kg de acetileno.
- Considerando los siguientes procesos químicos:
 - $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ Endotérmico
 - $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ Exotérmico
 - $Mg(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g)$ Exotérmico.
- Justifica el signo que debe corresponder a la variación de entropía para cada uno de estos procesos.
- Explica, razonadamente, si cada una de estas reacciones será siempre espontánea, si no lo será nunca, o si su espontaneidad depende de la temperatura y, en este último caso, cómo es esa dependencia.

Resultado: a) $\Delta H^0_r = -49.923,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3.- La acidez del vinagre es debida fundamentalmente al ácido acético, CH_3COOH , cuya masa molecular es 60.

- Explica como se prepararía 1 L de disolución acuosa 0,5 M de hidróxido de sodio, NaOH, de masa molecular 40 en el laboratorio.
- Dibuja el dispositivo experimental necesario para valorar la acidez de un vinagre con la anterior disolución de sodio 0,1 M razonando que indicador de los siguientes se debería utilizar: fenolftaleína (intervalo de viraje 8-9,8) o naranja de metilo (intervalo de viraje 3,1-4,4).
- Calcula el porcentaje (masa/volumen) de ácido acético en un vinagre si se gastan 20 mL de hidróxido de sodio 0,5 M en valorar 10 mL de vinagre.

Resultado: b) Fenolftaleína; c) 6,4 %.

4.- Dado el sistema en equilibrio $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ $\Delta H^0 = -92,6 \text{ kJ}$, predecir razonadamente el sentido del desplazamiento del sistema al realizar cada una de las siguientes variaciones:

- Retirar NH_3 de la mezcla a temperatura y volumen constante.
- Aumentar la presión del sistema disminuyendo el volumen del recipiente.
- Calentar la mezcla a volumen constante.
- Añadir cierta cantidad de helio a temperatura y volumen constante.
- Poner la mezcla en contacto con catalizadores a temperatura y volumen constante.

5.- El ácido nítrico oxida el cobre metálico al estado de oxidación +2.

- Escribe la siguiente reacción y ajústala por el método del ión-electrón:
Ácido nítrico + cobre $\rightarrow$ dióxido de nitrógeno + nitrato de cobre (II) + agua.
- Si se pretendiese construir una pila basada en la anterior reacción, indica que materiales y reactivos químicos se necesitarían para construir el electrodo que actúa como ánodo así como el potencial estándar de dicha pila.
- Calcula el volumen de dióxido de nitrógeno, a 25 °C y 1 atm, que se producen al disolver con ácido nítrico 5 g de cobre suponiendo que el único gas que se desprende es dióxido de nitrógeno.

DATOS: $E^0 [Cu^{2+}/Cu] = 0,34 \text{ V}$; $E^0 [NO_3^-/NO_2] = 0,81 \text{ V}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Resultado: b) $E^0_{\text{pila}} = 0,47 \text{ v}$; c) $V = 3,84 \text{ L de } NO_2$.

6.- Contesta a las siguientes cuestiones:

A) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:

- i) 1,2-propanodiol.
- ii) o-etilmetilbenceno.
- iii) 2-cloro-1-buteno.
- iv) Propanoamida.

B) Justifica las siguientes propiedades:

- i) La molécula de benceno tiene geometría plana.
- ii) El punto de ebullición del propano es menor que el del pentano.

C) Escribe y nombre el producto principal de las siguientes reacciones orgánicas:

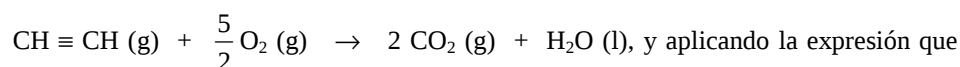
- i) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ más bromo disuelto en CCl_4 .
- ii) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ mas CH_3OH en medio ácido.

BLOQUE 2.- Las entalpías de formación del C_2H_2 (g), CO_2 (g) y H_2O (l) son 224,0, -394,0 y -286,0 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente.

- Escribe la ecuación química correspondiente a la combustión completa del acetileno, C_2H_2 , y determina el calor producido cuando se quema 1 kg de acetileno.
- Considerando los siguientes procesos químicos:
 - $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ Endotérmico
 - $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ Exotérmico
 - $Mg(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g)$ Exotérmico.
- Justifica el signo que debe corresponder a la variación de entropía para cada uno de estos procesos.
- Explica, razonadamente, si cada una de estas reacciones será siempre espontánea, si no lo será nunca, o si su espontaneidad depende de la temperatura y, en este último caso, cómo es esa dependencia.

Solución:

- a) La reacción de combustión del acetileno es:



determina la entalpía de la reacción: $\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, sustituyendo variables y operando: $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ CO_2(g) + \Delta H_f^\circ H_2O(l) - \Delta H_f^\circ C_2H_2(g) = [2 \cdot (-394) + (-286) - 224] kJ \cdot mol^{-1} = -1.298 kJ \cdot mol^{-1}$.

Pasando la entalpía de $kJ \cdot mol^{-1}$ a $kJ \cdot kg^{-1}$ se tiene:

$$\Delta H_r^\circ = -1.298 \frac{kJ}{1 \cancel{mol}} \cdot \frac{1 \cancel{mol}}{26 \cancel{g}} \cdot \frac{1000 \cancel{g}}{1 kg} = -49.923,1 kJ \cdot kg^{-1}.$$

b) Un sistema aumenta su entropía si aumenta su desorden, mientras que disminuye su entropía si aumenta su orden.

i) Por ello, como en el sistema $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ se produce un aumento del desorden al pasar de sólido (orden) a gas (desorden), la variación de entropía es positiva (aumenta).

La reacción $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ se ordena al pasar el sistema de dos sustancias gaseosas a solo una, por lo que su variación de entropía es negativa (disminuye).

En la reacción $Mg(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g)$, en la que se pasa de sustancias sólida y disuelta (orden) a una sustancia disuelta y otra gaseosa (desorden), la variación de entropía es positiva (aumenta).

ii) Una reacción es espontánea cuando la variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, $\Delta G < 0$, no es espontánea cuando $\Delta G > 0$ y se encuentra en equilibrio cuando $\Delta G = 0$, en cuyo caso la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura. La variación de energía libre de Gibbs se calcula con la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

La reacción $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, endotérmica, $\Delta H > 0$, y con variación de entropía positiva, $\Delta S > 0$, la espontaneidad de la reacción sólo es posible para temperaturas altas, pues es para esta condición cuando se cumple que $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, es decir, el minuendo es menor que el sustraendo y la diferencia es, por ello, negativa, es decir, $\Delta G < 0$.

En la reacción $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$, exotérmica, $\Delta H < 0$, y con variación de entropía negativa, $\Delta S < 0$, su espontaneidad sólo es posible a bajas temperaturas, pues en esta condición se cumple que $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ o lo que es lo mismo, si al minuendo negativo se le suma el sustraendo, de menor valor absoluto, la diferencia es por ello negativa, es decir, $\Delta G < 0$.

Finalmente, la reacción $Mg(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow MgSO_4(ac) + H_2(g)$, exotérmica, $\Delta H < 0$, y con variación de entropía positiva, $\Delta S > 0$, siempre es espontánea, $\Delta G < 0$, por cumplirse siempre que al restar a una cantidad negativa (el minuendo) cualquier cantidad (el sustraendo), la diferencia es siempre un valor negativo.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -49.923,1 kJ \cdot kg^{-1}$.

BLOQUE 3.- La acidez del vinagre es debida fundamentalmente al ácido acético, CH_3COOH , cuya masa molecular es 60.

- Explica como se prepararía 1 L de disolución acuosa 0,5 M de hidróxido de sodio, NaOH, de masa molecular 40 en el laboratorio.

- b) Dibuja el dispositivo experimental necesario para valorar la acidez de un vinagre con la anterior disolución de sodio 0,1 M razonando que indicador de los siguientes se debería utilizar: fenolftaleína (intervalo de viraje 8-9,8) o naranja de metilo (intervalo de viraje 3,1- 4,4).
- c) Calcula el porcentaje (masa/volumen) de ácido acético en un vinagre si se gastan 20 mL de hidróxido de sodio 0,5 M en valorar 10 mL de vinagre.

Solución:

a) Se pesan 20 g de hidróxido de sodio, se vierte en un matraz aforado de 1 L de volumen, se disuelve en un poco de agua destilada y finalmente se completa con agua hasta la señal de enrase.

b) En un soporte se fija con unas pinzas una bureta enrasada con la disolución de hidróxido de sodio, en un matraz erlenmeyer se coloca un volumen determinado de disolución de ácido acético con el indicador adecuado, en este caso fenolftaleína por hidrolizarse el anión acetato y dar carácter básico a la disolución valorada. HAZ EL DIBUJO.

c) Los moles de hidróxido gastados en la valoración son:

$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles } \cdot 0,020 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la reacción de neutralización mol a mol, en los 10 mL de vinagre ha de haber disueltos 0,01 moles de ácido acético, a los que corresponde la masa: $0,01 \text{ mol} \cdot \frac{64 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,64 \text{ g}$, y el tanto por ciento de masa/volumen:

$$\frac{0,64}{10} \cdot 100 = 6,4 \%$$

Resultado: b) Fenolftaleína; c) 6,4 %.

BLOQUE 5.- El ácido nítrico oxida el cobre metálico al estado de oxidación +2.

- a) Escribe la siguiente reacción y ajústala por el método del ión-electrón:
Ácido nítrico + cobre → dióxido de nitrógeno + nitrato de cobre (II) + agua.
- b) Si se pretendiese construir una pila basada en la anterior reacción, indica que materiales y reactivos químicos se necesitarían para construir el electrodo que actúa como ánodo así como el potencial estándar de dicha pila.
- c) Calcula el volumen de dióxido de nitrógeno, a 25 °C y 1 atm, que se producen al disolver con ácido nítrico 5 g de cobre suponiendo que el único gas que se desprende es dióxido de nitrógeno.

DATOS: $E^\circ [\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}] = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ [\text{NO}_3^-/\text{NO}_2] = 0,81 \text{ V}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Solución:

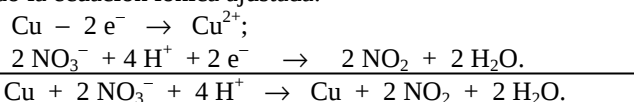
$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

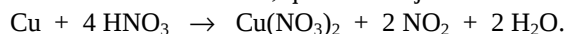
Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación + 2: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

Semirreacción de reducción por pasar el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico de + 6 a + 4 en el dióxido de nitrógeno: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la semirreacción de la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones, quedando la ecuación iónica ajustada:



Teniendo en cuenta que los 4 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:



b) El ánodo, polo negativo de la pila, se construye introduciendo una barra de cobre metálico en una disolución de nitrato de cobre (II) 1 M. Como el cátodo sería el electrodo ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$) y el potencial

estándar de la pila se obtiene de la expresión $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, sustituyendo las variables por sus valores y operando resulta: $E^{\circ}_{\text{pila}} = 0,81 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,47 \text{ V}$.

c) Primero se calculan los moles de Cu que reaccionan, y de la estequiometría de la reacción, los moles de NO_2 que se desprenden, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el volumen de NO_2 que se obtiene: $5 \text{ g-Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol-Cu}}{63,5 \text{ g-Cu}} \cdot \frac{2 \text{ moles NO}_2}{1 \text{ mol-Cu}} = 0,157 \text{ moles de NO}_2$, que ocupan un volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,157 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 3,84 \text{ L}$$

Resultado: b) $E^{\circ}_{\text{pila}} = 0,47 \text{ v}$; c) 3,84 L de NO_2 .