UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2001 / ENUNCIADOS

1.- Considerando la siguiente tabla de puntos de ebullición:

Halogenuros de hidrógeno	Masa molecular	T_e en ºC	Gases inertes	Masa atómica	T_e en ºC
HF	20	19,5	Ne	20	– 246
HCl	36,5	– 115	Ar	39,9	– 186
HBr	80,9	– 67	Kr	83,8	– 152
HI	128	– 35	Xe	131	– 108

y los conocimientos de las teorías de enlace:

a) Explica la tendencia general que se observa en los puntos de ebullición de los halogenuros de hidrógeno, y la excepción correspondiente al valor que se observa para el fluoruro de hidrógeno.

b) Explica por qué los halogenuros de hidrógeno tienen puntos de ebullición significativamente superiores a los gases inertes siendo sus masas moleculares o atómicas, respectivamente, similares entre sí.

2.- a) Escribe la fórmula estructural (mostrando todos los enlaces) y el nombre de un compuesto representativo de cada una de las siguientes familias de compuestos orgánicos.

1) alqueno; 2) Hidrocarburo aromático.

b) Indica cuál de ellos da reacciones de adición y justifica la respuesta.

c) La molécula 1,2-dicloroeteno puede existir como dos isómeros geométricos que tienen diferente punto de ebullición. Escribe las fórmulas estructurales de cada isómero y justifica cuál de ellos posee el punto de ebullición más alto.

3.- a) El agua de lluvia más ácida que se ha medido tenía un pH de 2,4.

1) ¿Cuántas veces era mayor su $[H^+]$ que su $[OH^-]$?
2) Explica por qué se forma este tipo de lluvia.

b) Se precisa una disolución acuosa de pH = 8. Para prepararla, se decide diluir con agua una disolución de ácido clorhídrico hasta obtener [HCl] 0 10^{-8} M. ¿Se trata de un procedimiento correcto? Razona la respuesta.

Resultado: a) 1.- $[H^+] = 1,59 \cdot 10^9 \cdot [OH^-]$.

4.- En el proceso más moderno de gasificación de la hulla, ésta se tritura, se mezcla con un catalizador y vapor de agua y se obtiene metano, CH_4: $2\ C\ (s) + 2\ H_2O\ (g) \leftrightarrows CO_2\ (g) + CH_4\ (g)$ $\Delta H = 15,3$ kJ.

a) Dibuja dos diagramas entálpicos para esta reacción, con y sin el catalizador, en los que se muestren todas las energías que intervienen.

b) Justifica si se aumenta la cantidad de metano que se obtiene:

1) Al elevar la temperatura. 2) Al elevar la presión.
3) Al incrementar la concentración de catalizador.

5.- Utilizando los datos de la tabla:

Entalpía estándar de sublimación del C (s)	717 kJ/mol
Entalpía estándar de formación del CH_4 (g)	– 75 kJ/mol
Energía media de enlace H–H	436 kJ/mol

a) Obtén el valor de la variación de entalpía de la reacción: $C\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow CH_4\ (g)$ y justifica si es exotérmica o endotérmica.

b) Determina el valor de la energía media de enlace C–H.

Resultado: a) $\Delta H^o_r = -792$ kJ · mol^{-1}; b) $\Delta H_{C-H} = 416$ kJ · mol^{-1}.

6.- a) Sea una celda electroquímica que funciona en el sentido de la reacción de la celda (celda voltaica). Indica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

1) Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.
2) Los electrones atraviesan el puente salino.
3) La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.

Nota: Se puede facilitar la respuesta dibujando un esquema de la celda voltaica.

b) Cuando el cloruro de sodio, NaCl, se funde y se electroliza con electrodos inertes, ¿qué producto se forma en el ánodo? ¿Y en el cátodo? Escribe ambas reacciones.

BLOQUE 1.- **Considerando la siguiente tabla de puntos de ebullición:**

Halogenuros de hidrógeno	Masa molecular	T_e en ºC	Gases inertes	Masa atómica	T_e en ºC
HF	20	19,5	Ne	20	– 246
HCl	36,5	– 115	Ar	39,9	– 186
HBr	80,9	– 67	Kr	83,8	– 152
HI	128	– 35	Xe	131	– 108

y los conocimientos de las teorías de enlace:

a) Explica la tendencia general que se observa en los puntos de ebullición de los halogenuros de hidrógeno, y la excepción correspondiente al valor que se observa para el fluoruro de hidrógeno.

b) Explica por qué los halogenuros de hidrógeno tienen puntos de ebullición significativamente superiores a los gases inertes siendo sus masas moleculares o atómicas, respectivamente, similares entre sí.

Solución:

a) Al bajar en el grupo de los halógenos disminuye el valor de su electronegatividad, por lo que el enlace H – halógeno se va haciendo cada vez menos polar, disminuyendo las fuerzas atractivas entre las moléculas polares, y aumentando las fuerzas intermoleculares de Van der Vaals, que al crecer con el volumen molar o masa molecular, es la responsable del descenso del punto de fusión de los halogenuros de hidrógeno conforme se baja en el grupo.

La excepción del valor tan elevado del punto de fusión del HF, se debe a que sus moléculas se unen por enlaces de hidrógeno, mucho más fuerte que las fuerzas dipolares y de Van der Vaals. Este enlace se produce al unirse el átomo de hidrógeno, por enlace covalente, a un átomo muy electronegativo y de pequeño radio atómico como es el flúor, lo que provoca la aparición de un dipolo en el enlace; y por ello, cuando el polo positivo de una molécula de HF se aproxima al polo negativo de otra, aparece una atracción electrostática entre ellas que es lo que constituye el enlace de hidrógeno.

b) En los gases nobles, átomos no polarizados, las únicas fuerzas atractivas de Van der Vaals que aparecen entre los átomos son las de dispersión, las más débiles, pues se deben a la interacción entre un dipolo instantáneo e inducido que produce. La diferencia de intensidad de estas fuerzas respecto de las que aparecen en los halogenuros de hidrógeno, dipolo-dipolo, son las responsables de los bajos puntos de fusión de los gases nobles respecto de los de los halogenuros de hidrógeno.

BLOQUE 3.- **a) El agua de lluvia más ácida que se ha medido tenía un pH de 2,4.**

1) ¿Cuántas veces era mayor su $[H^+]$ que su $[OH^-]$?

2) Explica por qué se forma este tipo de lluvia.

b) Se precisa una disolución acuosa de pH = 8. Para prepararla, se decide diluir con agua una disolución de ácido clorhídrico hasta obtener [HCl] = 10^{-8} M. ¿Se trata de un procedimiento correcto? Razona la respuesta.

Solución:

a) 1.- La concentración de protones hidratados (iones hidronio) a partir del pH de la disolución en la que se encuentra es: $[H^+] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-3} = 3,98 \cdot 10^{-3}$ M.

Y como $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, despejando la concentración de iones hidróxidos, sustituyendo valores y operando se obtiene para $[OH^-]$ el valor: $[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-12}$ M.

Dividiendo la concentración de protones entre la de iones hidróxidos se obtiene el número de veces que la primera es mayor que la segunda, es decir, $\dfrac{[H^+]}{[OH^-]} = \dfrac{3,98 \cdot 10^{-3}\ \cancel{M}}{2,5 \cdot 10^{-12}\ \cancel{M}} = 1,59 \cdot 10^9$, de donde se deduce que: $[H^+] = 1,59 \cdot 10^9 \cdot [OH^-]$.

2.- Debido a emisiones volcánicas, combustión de sulfuros para obtener metales y combustión de combustibles fósiles en la industria y automoción, la atmósfera contiene grandes cantidades de SO_2 y SO_3, que al reaccionar con el agua de lluvia producen los ácidos sulfuroso, H_2SO_3, y sulfúrico, H_2SO_4.

b) El procedimiento no es correcto pues al partirse de un ácido, por mucho que se diluya, nunca pueden obtenerse iones hidróxidos a partir de protones, y por ello, jamás se obtendrá una disolución de pH básico partiendo de una disolución ácida.

Resultado: a) 1.- $[H^+] = 1{,}59 \cdot 10^9 \cdot [OH^-]$.

BLOQUE 5.- Utilizando los datos de la tabla:

Entalpía estándar de sublimación del C (s)	**717 kJ/mol**
Entalpía estándar de formación del CH_4 (g)	**– 75 kJ/mol**
Energía media de enlace H–H	**436 kJ/mol**

a) Obtén el valor de la variación de entalpía de la reacción: C (g) + 2 H_2 (g) → CH_4 (g) y justifica si es exotérmica o endotérmica.

b) Determina el valor de la energía media de enlace C–H.

Solución:

a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$\Delta H^o_r = \Sigma a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos} = \Delta H^o_f [CH_4) (g)] - \Delta H^o_{sublimación} (C)$

$\Delta H^o_r = -75\ kJ \cdot mol^{-1} - 717)\ kJ \cdot mol^{-1} = -792\ kJ \cdot mol^{-1}$.

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

b) La variación de entalpía de la reacción también puede obtenerse de la expresión que la relaciona con las entalpías de enlaces, es decir:

$\Delta H^o_r = \Sigma a \cdot \Delta H_{rotos} - \Sigma b \cdot \Delta H_{formados} \Rightarrow \Delta H^o_r = 2 \cdot \Delta H_{H-H} - 4 \cdot \Delta H_{C-H}$; y despejando ΔH_{C-H}, sustituyendo valores y operando sale para la entalpía de enlace C – H el valor:

$$\Delta H_{C-H} = \frac{2 \cdot \Delta H_{H-H} - \Delta H^o_r}{4} = \frac{2 \cdot 436\ kJ \cdot mol^{-1} - (-792)\ kJ \cdot mol^{-1}}{4} = 416\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

Resultado: a) $\Delta H^o_r = -792\ kJ \cdot mol^{-1}$; b) $\Delta H_{C-H} = 416\ kJ \cdot mol^{-1}$.