

OLIMPIADA CANARIA DE QUÍMICA

Asociación Nacional de Químicos

Colegio Oficial de Químicos de Canarias

Universidad de La Laguna y Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Día 28 de Febrero de 2008

IMPORTANTE:

El alumno deberá seleccionar cuatro (4) de los seis (6) bloques de preguntas y contestar las preguntas de esos cuatro (4) bloques seleccionados.

BLOQUE I

1.- Dados los siguientes elementos $^{130}_{52}\text{Te}$, $^{132}_{54}\text{Xe}$, $^{133}_{55}\text{Cs}$, $^{134}_{56}\text{Ba}$. Señalar cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando la respuesta.

- Pertenecen todos al mismo periodo.
- El estado de oxidación más probable para todos ellos es +2.
- Los núcleos de esos cuatro elementos contienen el mismo número de neutrones.
- Son isótopos entre sí.

Solución.

a) *Falso.* Si tenemos en cuenta las configuraciones electrónicas no pertenecen al mismo periodo.

b) *Falso.* Tenemos un gas noble, el Cs tiene un estado de oxidación +1, etc.

c) *Cierto.* Si restamos la masa atómica del número atómico nos da el mismo número de neutrones.

d) *Falso.* Isótopos con átomos de un *mismo elemento* que se diferencian en el número de neutrones del núcleo.

2.- Razonar si los iones F^- y Na^+ son isoelectrónicos. En caso afirmativo, razonar cual de las dos especies tendría mayor tamaño.

Solución.

El F tienen una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^5$, mientras que el Na tienen como configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Cuando se forma el ion fluoruro (F^-) gana un electrón quedando con la configuración $1s^2 2s^2 2p^6$, mientras que el ión Na^+ pierde un electrón y queda con la configuración $1s^2 2s^2 2p^6$. Luego podemos concluir que *si son isoelectrónicos*. Para ver cual es el de mayor tamaño debemos tener en cuenta que ambos iones tienen el mismo número de electrones, pero el ión F^- tendrá 9 protones, mientras que el ión Na^+ tiene 11 protones. Además al alojar un electrón en la última capa en el ión F^- los electrones tienden al repelerse (son de la misma carga), por todo ello, al tener menor protones y más electrones el ión F^- tendrá mayor tamaño.

3.- Dados los siguientes elementos cuyas configuraciones son:

A: $1s^2 2s^2 2p^3$; B: $1s^2 2s^2 2p^5$; C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ y D: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

- ¿Cuáles son las fórmulas de los compuestos que B puede formar con A, C y D?
- ¿Qué tipo de enlace se produce en la formación de los compuestos del apartado anterior?. Justificar la respuesta.

Solución.

Como B tienen 7 electrones en la capa más externa le hace falta un electrón para adquirir la configuración de gas noble. En elemento A tiene 5 electrones en la capa más externa en consecuencia tiene que compartir 3 electrones con otros tantos átomos del elemento B, luego la fórmula sería AB_3 y se trata de un compuesto *covalente*. Por su parte el elemento C como tiene 3 electrones en la capa de valencia puede cederlos para adquirir la configuración de gas noble (un poco forzado) y por lo tanto el compuesto tiene de fórmula CB_3 y se trata de un compuesto *iónico*. Finalmente como el compuesto D tiene un electrón en la capa más externa tiende a cederlo y la fórmula sería DB y se trata de un compuesto *iónico*.

4.- Al comparar dos moléculas muy semejantes CO_2 y SO_2 , se observa que en la primera el momento dipolar es nulo, mientras que en la segunda no lo es. ¿Cuál de las siguientes respuestas justifica esta diferencia?:

- Porque el carbono y el oxígeno tienen electronegatividades muy similares, mientras que en el caso del azufre y el oxígeno son muy diferentes.
- Porque el átomo de carbono presenta hibridación sp , mientras que el azufre sp^2 .
- Porque el átomo de carbono presenta hibridación sp^2 , mientras que el azufre sp .
- Porque el carbono pertenece al segundo periodo del sistema periódico y el azufre, al tercer periodo.

Solución.

a) **Falso.** Las electronegatividades del C y de O son diferentes, mientras que las del S y O son más parecidas.

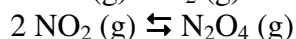
b) **Cierto.** El átomo de C presenta una hibridación sp que al ser lineal determina que aunque los enlaces C – O son polares, los dipolos $O \leftarrow C \rightarrow O$ se anulen y den un momento dipolar nulo ($\mu = 0$). El S presenta hibridación sp^2 que al ser triangular plana determina que los enlaces S $\rightarrow O$ que son polares formen un ángulo y el momento dipolar no es nulo ($\mu \neq 0$).

c) **Falso.** Por lo indicado en el apartado b).

d) **Falso.** No depende del periodo al cual pertenecen.

BLOQUE II

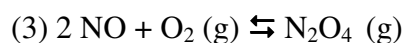
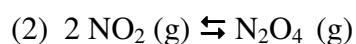
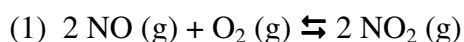
1.- La formación del tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) se explica mediante las dos reacciones siguientes: $2 NO (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$



a) ¿Qué relación existe entre las constantes de los dos equilibrios con la constante de equilibrio de la reacción global?

b) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio global si aumentamos la concentración de oxígeno?

Solución.



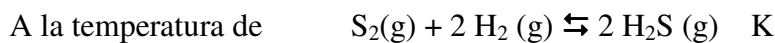
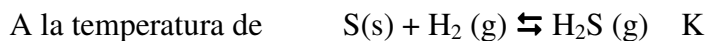
$$K_{C1} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}; K_{C2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}; K_{C3} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_{C1} \cdot K_{C2} = \frac{[\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{NO}_2]^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = K_{C3}$$

2.- El azufre funde a 119 °C y hierve a 445 °C. Escribe la expresión de la constante de equilibrio para la formación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a partir de azufre e hidrógeno gaseoso a las siguientes temperaturas:

- 30 °C
- 160 °C
- 520 °C

Solución.

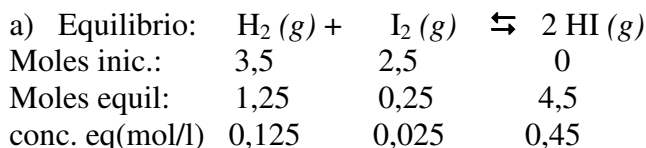


Las constantes de equilibrio serían pues:

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \quad K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \quad K_3 = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{S}_2} P_{\text{H}_2}^2}$$

3.- Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 de yodo, se calienta a 400 °C en un recipiente de 10 litros. Cuando se alcanza el equilibrio se obtienen 4,5 moles de HI. Calcule: a) El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p; b) La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C.

Solución.



$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = \frac{0,452 \text{ M}^2}{0,125 \text{ M} \times 0,025 \text{ M}} = 64,8 \quad ; \quad K_P = K_C \times (RT)^0 = 64,8$$

b) En este caso, el volumen no influye en el equilibrio, pues al haber el mismo n° de moles de reactivos y productos, se eliminan todas las "V" en la expresión de K_C.

Por tanto, las concentraciones de reactivos y productos, simplemente se duplican:

$$[\text{H}_2] = \frac{1,25 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,250 \text{ M}; [\text{I}_2] = \frac{0,25 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,050 \text{ M}; [\text{HI}] = \frac{4,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,90 \text{ M}$$

Se puede comprobar como:

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = \frac{(0,90 \text{ M})^2}{0,250 \text{ M} \times 0,050 \text{ M}} = 64,8$$

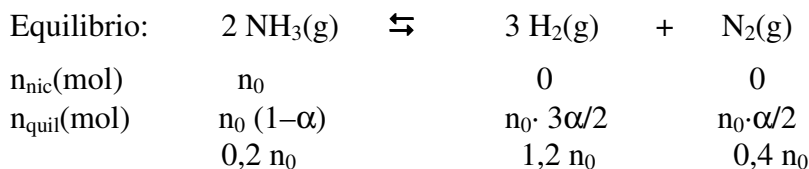
4.- A 400°C y 10 atm, el amoniaco (NH₃) contenido en un recipiente se encuentra dissociado en sus elementos (N₂ e H₂) en un 80 %. Calcule: a) El valor de la presión en el recipiente si la disociación fuese del 50 %, sin variar el volumen ni la temperatura. b) La temperatura que

debería alcanzar el recipiente para que la disociación volviera a ser del 80 %, sin variar el volumen ni la presión aplicada en a).

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$

Solución.

$$c_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} = \frac{p_{\text{total}}}{R \cdot T} = \frac{10}{0,082 \cdot 473} \text{ mol/l} = 0,258 \text{ M}$$



$$n_{\text{total}} = n_0 (1-\alpha) + n_0 \cdot 3\alpha/2 + n_0 \cdot \alpha/2 = n_0 (1+\alpha) = 1,8 n_0$$

$$K_P = \frac{(1,2/1,8)^3 \cdot (0,4/1,8)}{(0,2/1,8)^2} \cdot (10 \text{ atm})^2 = 106,7 \text{ atm}^2$$



$$106,7 \text{ atm}^2 = \frac{(0,75/1,5)^3 \cdot (0,25/1,5)}{(0,5/1,5)^2} \cdot p_{\text{total}}^2 = 0,167 p_{\text{total}}^2$$

De donde: $p_{\text{total}} = 25,3 \text{ atm}$

b) Si “ α ” vuelve a ser 0,8 “ c_{total} ” volverá a valer 0,258 M ya que no ha cambiado el volumen, y por tanto, tampoco la concentración inicial del amoniaco.

$$c_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} = \frac{p_{\text{total}}}{R \cdot T} = \frac{25,3}{0,082 \cdot T} \text{ mol/l} = 0,258 \text{ M}$$

De donde $T = 1196 \text{ K}$

BLOQUE III

1.- Discute, razonadamente, las siguientes afirmaciones: **a)** Si se añade agua destilada a una disolución de $\text{pH} = 4$, aumenta la concentración de protones. **b)** Si se añade cloruro amónico (NH_4Cl) a una disolución de $\text{pH} = 7$, disminuye el pH .

Solución.

- a)** FALSO, pues al añadir agua la disolución se diluirá, y por tanto, disminuirá $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- b)** VERDADERO, pues el NH_4^+ tiene carácter ácido al provocar la hidrólisis del agua y aumentar $[\text{H}_3\text{O}^+]$, según la reacción: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. El Cl^- , al ser la base conjugada de un ácido fuerte no provoca hidrólisis.

2.- Señalar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones justificando las respuestas Cuando a una disolución de amoniaco (NH_3) se le añade cloruro de amonio (NH_4Cl): **a)** aumenta el grado de disociación del amoniaco; **b)** el pH disminuye.

Solución.

a) FALSO, pues al añadir NH_4^+ , que es uno de los productos de disociación del NH_3 , el equilibrio: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, se desplazará hacia la izquierda disminuyéndola disociación del mismo.

b) VERDADERO, pues al desplazarse el equilibrio hacia la izquierda también disminuirá $[\text{OH}^-]$, con lo que aumentará $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y por tanto disminuirá el pH.

3.- Se disuelven 6,8 g de amoníaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 ml de disolución. Calcule: **a)** El pH de la disolución. **b)** Qué volumen de ácido sulfúrico 0,10 M se necesitará para neutralizar 20 ml de la disolución anterior. K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$. Datos: Masas atómicas: N: 14; H: 1.

Solución

$$\text{a)} \quad [\text{NH}_3]_0 = \frac{6,8 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L}} = 0,8 \text{ mol/L}$$

Equilibrio: $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;

$$c_0 \text{ (mol/l)} \quad 0,8 \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$c_{\text{eq}} \text{ (mol/l)} \quad 0,8 - x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,08 - x} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] \cong 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 2,42 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 11,58 = 11,58$$

$$\text{b)} \quad V_a \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 2 = 20 \text{ ml} \cdot 0,8 \text{ M} \cdot 1 \Rightarrow V_a = 5 \text{ ml}$$

4.- En un laboratorio se tienen dos matraces, uno conteniendo 15 ml de HCl cuya concentración es 0,05 M y el otro 15 ml de ácido etanoico (CH_3COOH) de concentración 0,05 M **a)** Calcule el pH de cada una de ellas. **b)** ¿Qué cantidad de agua se deberá añadir a la más ácida para que el pH de las dos disoluciones sea el mismo?

Datos: K_a (ácido etanoico) = $1,8 \cdot 10^{-5}$

Solución.

a) HCl es ácido fuerte luego está totalmente disociado: $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,05 = 1,30$$

CH_3COOH es ácido débil por lo que:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \times 10^{-5} \text{ M}}{0,05 \text{ M}}} = 0,019$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \alpha = 0,05 \text{ M} \times 0,019 = 9,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,5 \times 10^{-4} = 3,0$$

$$\text{b)} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ en HCl} = V \times \text{Molaridad} = 0,015 \text{ l} \times 0,05 \text{ M} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Para que el pH sea 3,0 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ que será también la $[\text{HCl}]$ ya que está totalmente disociado.

El volumen en el que deberán estar disueltos estos moles es:

$$V = \frac{n}{\text{Molaridad}} = \frac{7,5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}} = 0,75 \text{ litros}$$

Luego habrá que añadir (0,75 – 0,015) litros = 735 ml

BLOQUE IV

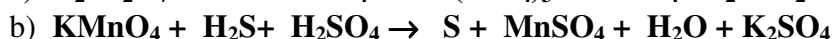
1.- Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones. En la reacción:

$2 \text{AgNO}_3(\text{ac}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$. **a)** Los cationes Ag^+ actúan como reductores; **b)** Los aniones NO_3^- actúan como oxidantes; **c)** el $\text{Fe}(\text{s})$ es el oxidante; **d)** el $\text{Fe}(\text{s})$ se ha oxidado a Fe^{2+} ; **e)** los cationes Ag^+ se han reducido a $\text{Ag}(\text{s})$.

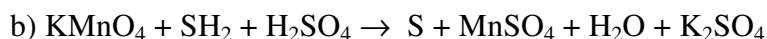
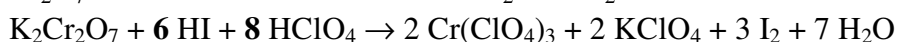
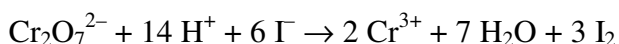
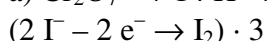
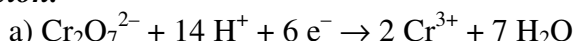
Solución.

- a) FALSO, actúan como oxidantes pues oxidan al $\text{Fe}(\text{s})$.
- b) FALSO, no actúan ni como oxidantes ni como reductores, pues no cambian de estado de oxidación.
- c) FALSO, actúa como reductor pues reduce a la Ag^+ a $\text{Ag}(\text{s})$.
- d) VERDADERO, pues aumenta su E.O.
- e) VERDADERO, pues disminuye su E.O.

2. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ión-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:

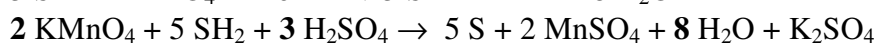
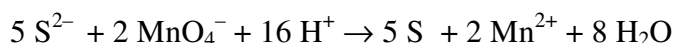


Solución.



Oxidación: $\text{S}^{2-} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}$ (El S^{2-} se oxida y es, por tanto, la especie reductora)

Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (El MnO_4^- se reduce, y es, por tanto, la especie oxidante)



3.- De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifica cuáles reaccionarán espontáneamente con iones Cu^{2+} . Escribe las reacciones que se produzcan.

Datos: $E^\circ(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au}) = 1,50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

Solución.

Sólo reaccionarán (y se oxidarán) los que tengan un potencial de reducción inferior a 0,34 V, es decir, Al, Fe y Ni.

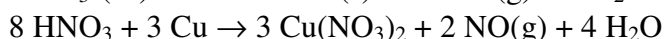
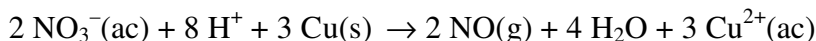
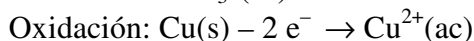
Oxidaciones: $\text{Al}(\text{s}) - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{ac})$; $\text{Fe}(\text{s}) - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$; $\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$;

Reducción: $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$.

4.- Considera la reacción: $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ **a)** Ajuste la reacción por el método del ion-electrón. **b)** ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atm y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?

Datos: Masa atómica: Cu: 63,55

Solución.



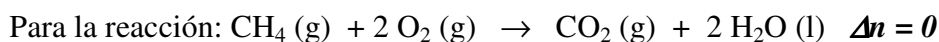
b)
$$\frac{3 \cdot 63,55 \text{ g}}{4,50 \text{ g}} = \frac{2 \cdot 22,4 \text{ L}}{V(\text{NO})} \Rightarrow V(\text{NO}) = 1,06 \text{ L}$$

BLOQUE V

1.- Solo una de los siguientes afirmaciones es correcta. Indicar de *forma razonada* de cual se trata:

- Para un proceso que transcurre a volumen constante, la variación de energía interna (ΔU) es igual al calor absorbido por el sistema.
- ΔU es la función que mide la energía de todas las reacciones que se realizan en un laboratorio.
- Para toda transformación química se verifica que $\Delta H \gg \Delta U$.
- La relación entre ΔH y ΔU viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$



- Para la misma reacción del apartado d), $\Delta n = 2$.

Solución.

a) **Cierto.** La variación de energía interna (ΔU) en un proceso a volumen constante coincide con el calor absorbido por el sistema en esas condiciones.

b) **Falso.** No porque en un laboratorio los procesos se pueden realizar a presión constante (sistema abierto) y no siempre a volumen constante (sistema cerrado).

c) **Falso.** La relación entre ΔH y ΔU viene dado por la expresión: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. En los procesos en que intervienen sólidos o líquidos puros (fases condensadas), como $\Delta V=0$, el término $P\Delta V$ se anula y entonces $\Delta H = \Delta U$, pero nunca $\Delta H \gg \Delta U$.

d) **Falso.** El término Δn representa la variación en el número de moles gaseosos implicados en la reacción que en este caso es $\Delta n \neq 0$.

e) **Falso.** Teniendo en cuenta lo dicho $\Delta n = \text{moles gas productos} - \text{moles gas reactivos}$, en la reacción indicada tendríamos que: $\Delta n = 1 - 2 = -1$.

2.- En la reacción entre el flúor atómico y el hidrógeno molecular se libera energía:



Indicar de forma razonada qué enlace es más fuerte, el H – H ó el H – F.

3.- Para la reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, la ecuación de velocidad es: $v = k[\text{A}]^{1/2}[\text{B}]$. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?:

- Si la concentración de B se reduce a la mitad la velocidad se reduce a la mitad.
- El orden total de la reacción es 1,5.
- Si las concentraciones de A y B se duplican la velocidad de reacción no se modifica.
- El orden de reacción respecto a A es 0,5.

Solución

El proceso de reacción implica la ruptura de un enlace H – H y la formación de un enlace H – F. Si tenemos en cuenta que la reacción es exotérmica, esto nos indica que la energía requerida en la formación del enlace H – F debe ser mayor que la que hay que aportar para

romper el enlace H – H, ya que al liberarse energía hay un exceso de la misma, luego se puede concluir que *el enlace H – F es más fuerte que en enlace H – H*.

Solución.

a) De acuerdo con la ecuación de la velocidad si se reduce la concentración de B a la mitad, la velocidad de reacción se reducirá a la mitad, luego la afirmación es **cierta**.

b) El orden total de la reacción sería igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación, es decir, $orden\ total = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2} = 1,5$. Luego la afirmación es **cierta**.

c) Si duplicamos la concentración de A y de B, la velocidad de reacción tendría que multiplicarse por un factor ($2^{1/2} \cdot 2$), luego la velocidad de reacción se modificaría, por lo tanto la afirmación será **falsa**.

c) El orden de la reacción con respecto al reactivo A es $\frac{1}{2} = 0,5$, luego es **cierta**.

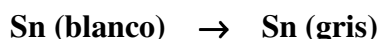
4.- Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias muy frías sufren la llamada “*peste del estaño*”, donde el estaño metálico (estaño blanco) se transforma en estaño gris (forma no metálica de aspecto pulverulento. A partir de los siguientes datos determinar por debajo de que temperatura se produce la peste del estaño).

Datos: ΔH_f° (Sn blanco) = 0,00 kJ/mol; S° (Sn blanco) = 51,55 j/mol K;

ΔH_f° (Sn gris) = -2,09 kJ/mol; S° (Sn gris) = 44,14 j/mol K.

Solución.

En el proceso de alteración del estaño la reacción que tiene lugar es:



Para determinar la temperatura a la cual se produce el deterioro del estaño (*peste del estaño*) hacemos uso de la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

Para calcular la variación de entalpía hacemos uso de los datos:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ (\text{Sn gris}) - \Delta H^\circ (\text{Sn blanco}) = -2,09 - 0 = -2,09 \text{ kJ/mol}$$

La variación de entropía sería:

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{Sn gris}) - S^\circ (\text{Sn blanco}) = 44,14 - 51,55 = -7,41 \text{ kJ/mol.}$$

Para que el proceso sea espontáneo a presión y temperatura constante tiene que verificarse que $\Delta G^\circ < 0$. La temperatura cuando se cumple que $\Delta G^\circ = 0$, será:

$$0 = -2090 - T(-7,41), \text{ de donde despejando } T, \text{ tenemos que } T = 2090/7,41 = 282 \text{ K}$$

Es decir, que por debajo de los 282 K (9 °C) se produce la transformación del estaño blanco en estaño gris, se produce la *peste del estaño*.

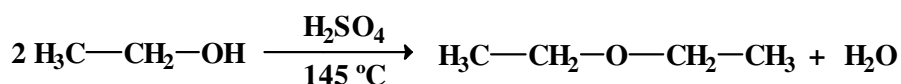
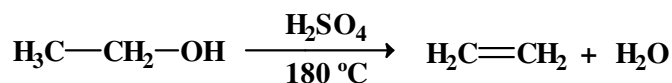
BLOQUE VI

1.- El etanol cuando se calienta a unos 180 °C en presencia de ácido sulfúrico da lugar a la formación de eteno más agua, mientras que cuando el mismo proceso se realiza a 145 °C se obtiene el éter etílico (dietiléter). Se pide:

- Escribir las reacciones correspondientes a 180°C y 145°C.
- ¿Qué tipo de reacciones son desde el punto de vista estructural?.
- ¿Qué papel desempeña en ellas el ácido sulfúrico?.

Solución.

a)



- b) En el primer caso se produce la pérdida de un átomo de H y un grupo OH en el etanol y se forma un doble enlace y una molécula de agua, luego se trata de una **reacción de eliminación** (caso particular *deshidratación*). En la segunda reacción vemos que dos moléculas de etanol se unen y se desprende una molécula de agua (molécula pequeña), luego se trata de una **reacción de condensación**.
- c) La función del ácido sulfúrico es la de actuar como catalizador.

2.- Explica por qué el **propanol** es más soluble en agua que el **butano**.

Solución.

En el caso del etanol tenemos una molécula polar debido fundamentalmente a la presencia del grupo O – H, ya que oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno. El butano está constituido únicamente por hidrógeno y carbono que presentan unas electronegatividades muy parecidas que determinan que el butano sea un compuesto apolar (no polar). Al ser el agua **un disolvente polar** es de esperar que las sustancias polares se disuelvan mejor en disolventes polares (*semejante disuelve a semejante*).

3.- Un compuesto orgánico está constituido por *carbono, hidrógeno y oxígeno*. Si se queman totalmente 2,9 g de dicho compuesto se obtienen 6,6 g de CO₂ y 2,7 g de agua. Se pide:

- Hallar la fórmula empírica y molecular del compuesto sabiendo que los 2,9 g ocupan un volumen de 1,2 L a 1 atm y 25 °C.
- Indica y nombra cuatro posibles fórmulas estructurales que correspondan al compuesto desconocido.
- Si sabemos que la oxidación del compuesto desconocido da un ácido carboxílico y por reducción da un determinado alcohol, determinar quién es dicho compuesto.

Pesos atómicos: H = 1; O = 16; C = 12.

Solución.

a) La fórmula molecular y la fórmula empírica coinciden: **C₃H₆O**.

b) Las posibles fórmulas estructurales serían:

H₃C – CO – CH₃; H₃C – CH₂ – CHO; H₂C = CH – CH₂OH; H₃C – O – CH = CH₂.
H₂C = C(OH) – CH₃

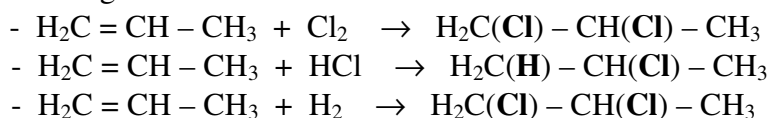
c) Si la reducción del compuesto da lugar a un alcohol y su oxidación a un ácido carboxílico, debe de tratarse de un aldehído, luego es el **propanal**.

4.- Responde a las siguientes cuestiones:

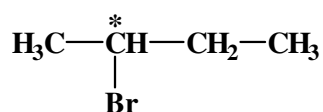
- Poner un ejemplo de reacción de adición.
- Indicar si el **2-bromobutano** presenta isomería óptica o geométrica. Dibujar los correspondientes isómeros.
- Escribe las fórmulas de todos los posibles isómeros de fórmula molecular C₄H₈. Indica el nombre IUPAC de cada una de ellas.

Solución.

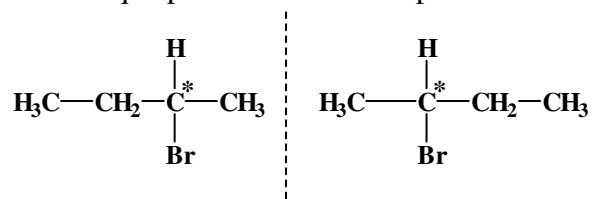
a) Un ejemplo de reacción de adición puede ser tanto una halogenación, hidrogenohalogenación como una hidratación:



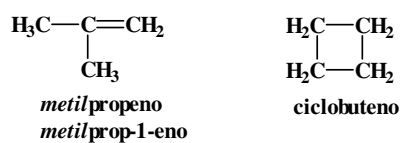
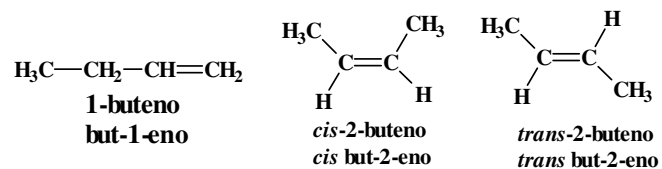
b) El **2-bromobutano** vemos que en su estructura presenta un carbono quiral (*):



Por lo tanto podemos decir que presenta isomería óptica. Los isómeros son:



c)



----- 0000000 -----