

TEST DE QUÍMICA CON ENUNCIADOS FORMATIVOS

ENLACES MOLECULARES

91. En principio la teoría cinética de los gases, suponía que no existían interacciones entre ellos, sin embargo, el efecto Joule-Thomson, con el enfriamiento de un gas en su expansión adiabática, hacía prever lo contrario. El físico holandés Van der Waals interpretó esto, con la existencia de una interacción molecular, diferente de la existente entre átomos, interacción que explicaban las fuerzas que mantenían un gas en estado sólido, al ser enfriado. Estas interacciones:
- Sólo se producen entre gases
 - Se establecen a distancias mayores que los radios atómicos
 - Se producen sólo entre moléculas
 - Se producen con energías menores que en los enlaces iónicos y covalentes

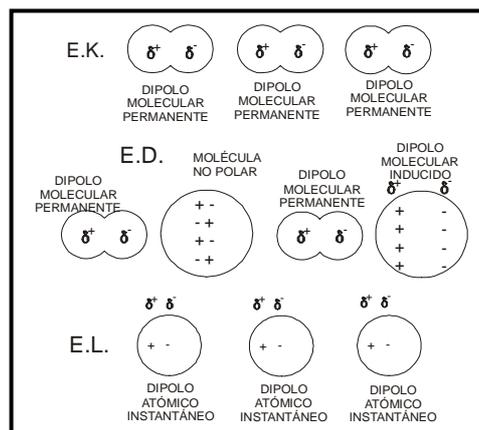
SOLUCIÓN

Descubiertas indirectamente por Van der Waals(1837-1923), en 1873, sólo fueron explicadas por Debye en 1920, como debidas a interacciones entre dipolos moleculares. Las fuerzas de Van der Waals, son muy débiles, aproximadamente un 10% de las que se establecen en el enlace covalente normal, y lo hacen a distancias mucho más grandes. Estas fuerzas pueden ser:

De Keesom (E.K), producido por Fuerzas de orientación o de Keesom (1876-1956), que se dan entre moléculas dipolares, que orientan sus dipolos en sentido contrario, y por lo tanto se trata de una interacción dipolo-dipolo.

De Debye (E.D.), producido por Fuerzas de inducción o de Debye (1884-1966), que se establecen entre moléculas dipolares y moléculas no polares, induciendo aquellas en éstas un dipolo que interacciona con el permanente. La inducción del dipolo implica una deformación de la nube electrónica, y por lo tanto depende del volumen molecular o atómico.

De London (E.L.), producido por Fuerzas de dispersión o de London (1900-1954), que surgen por interacción entre los dipolos atómicos instantáneos formados al desplazarse los núcleos positivos puntuales de su posición central respecto a la envoltura electrónica con simetría esférica y dependen del volumen y masa atómica. Por lo tanto se establecen entre moléculas (generalmente), aunque en los gases nobles (F.de London), también se producen entre átomos, y son responsables de su estructura sólida. Por ello sólo son correctas la b y la d



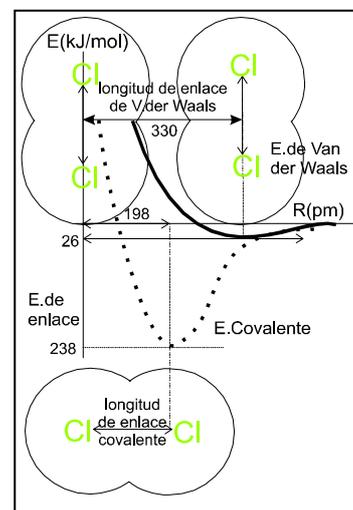
- 92*. Las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de los halógenos, se producen :
- A iguales distancias que los enlaces covalentes
 - Entre dipolos moleculares que se producen en las moléculas
 - Con energías de enlace mucho menores que las del enlace entre sus átomos
 - A unas distancias conocidas como radios de Van der Waals

SOLUCIÓN

Así la energía de enlace Cl-Cl es de 238 kJ/mol y la distancia de enlace es de 198pm. Si se enfría dicha molécula hasta -160°C , pasando a estado sólido con una red en capas, la fuerza que mantiene unidas las capas y a las moléculas en las capas es de Van der Waals, y la energía de enlace se puede medir por la energía de sublimación que vale 25kJ/mol a distancias entre 330 y 390 pm. La comparación energética entre ambos enlaces: covalente Cl-Cl (línea discontinua) y el molecular Cl₂-Cl₂,(línea continua) se da en la figura. En ella se pueden apreciar la diferencia entre el radio de Van der Waals, superior al covalente, considerando ambos como la mitad de la longitud de enlace. En la tabla inferior se comparan los enlaces.

No hay dipolos, dado que la diferencia de electronegatividades son cero. Son correctas por lo tanto las propuestas c y d.

Enlace covalente X-X			Enlace de V. d. W. X ₂X ₂		
X	E.C kJ/mol	L.C (pm)	X ₂	E.VdW (kJ/mol)	L.VdW (pm)
F	154	144	F ₂	7,9	
Cl	242	198	Cl ₂	25	334
Br	192	228	Br ₂	41,3	330
I	150	268	I ₂	62	356-440

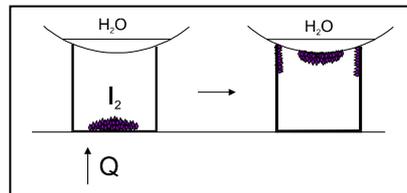


93*. El yodo es un sólido de color violeta oscuro que con el simple calor de la mano, sublima produciendo unos vapores violeta, por los cuales recibe su nombre. Esta pequeña energía necesaria que lo hace pasar directamente a vapor sin pasar por el estado líquido, se debe a:

- Que el enlace entre sus moléculas es muy débil
- Que se rompen los enlaces covalentes entre los átomos
- Que sus átomos están en equilibrio entre estos dos estados
- Que existen fuerzas de London responsables de la estructura sólida

SOLUCIÓN

Más fácil es comprenderlo experimentalmente a partir del yodo (sólido, cristalino, de color violeta oscuro), y que colocado en un vaso de precipitados tapado con una cápsula con agua fría, sublima únicamente con suave calentamiento, formando vapores violetas y volviendo a cristalizar en el fondo de la cápsula y sobre las paredes. El vapor está formado por moléculas de yodo, con átomos unidos por enlace covalente (I-I) (E. de enlace, 150kJ/mol), mientras que la interacción débil que se rompe tan fácilmente, es de Van der Waals (E. de enlace 62kJ/mol).



La mayoría de los sólidos con moléculas unidas por fuerzas de Van der Waals (sólidos covalentes) subliman, dependiendo el punto de sublimación de la masa molecular de aquellas y de la polarizabilidad. Son correctas la a y la d.

94*. Mientras el agua hierve a 100°, existiendo fuerte dipolos entre sus moléculas, el octano, con fuerzas de Van der Waals, y sin dipolos moleculares, lo hace a 126°C, esto parece indicar que las fuerzas que unen las moléculas de octano son mayores que las que enlazan las de agua. Este hecho aparentemente anómalo, se debe a que :

- El enlace entre las moléculas de agua es mas débil que entre las de octano
- Las fuerzas que unen las moléculas de octano dependen del peso molecular que es mucho mayor
- Los dipolos en las moléculas de agua están desordenados
- Los enlaces en el octano y el agua son muy diferentes

SOLUCIÓN

En general las fuerzas de Van der Waals, y por lo tanto la energía de este enlace depende de los momentos dipolares moleculares, del volumen atómico y sobre todo y en el caso de las fuerzas de London de la masa atómica o molecular. Obsérvese como aumenta en la tabla del test 92, al descender en el sistema periódico, en el caso de las moléculas de los halógenos (fuerzas de London). Por eso las moléculas de alto peso molecular, son sólidas en condiciones normales, en este caso el octano es líquida, pero por su peso molecular, tiene un punto de ebullición muy alto. Son correctas las propuestas b y d.

95. Al ducharse y lavarse el pelo con un champú de esos que no pican los ojos por ser del mismo pH, y después se peinar sin secar el pelo, los tirones del mismo que se producen son bastante considerables. El responsable de ello es un simple enlace que también determina la estructura filiforme del cabello. Este enlace es bastante débil y se rompe por la simple acción del agua caliente, volviendo a restablecerse cuando lo secas. Dicho enlace se establece entre.

- Carbonos e hidrógenos
- Es covalente
- El oxígeno y el hidrógeno unido a nitrógenos
- Moléculas distintas
- Nada de lo dicho

SOLUCIÓN:

Es evidente que las proteínas que forman el pelo tienen uniones por puente de hidrógeno, entre grupos carbonilo de los aminoácidos y los hidrógenos del grupo amina de los terminales proteínicos de la misma cadena ; C=O-----H-N. El problema surge cuando el enlace de puente de hidrógeno, se produce a través del agua entre las distintas cadenas, ya que se produce el pegado del pelo, por eso en las permanentes, se seca el pelo con un formado determinado, evitando que se produzcan esas interacciones

96. En 1836, Davy, disolviendo carburo potásico en agua, obtiene un hidrocarburo, que denomina klumeno, que 24 años después sería rebautizado por Berthelot, como acetileno. Este hidrocarburo es el único soluble en agua. Este hecho se justifica porque
- a) Flota en el agua b) Se producen dipolos c) Tiene enlace iónico
 d) Forma puentes de hidrógeno con el agua

SOLUCIÓN:

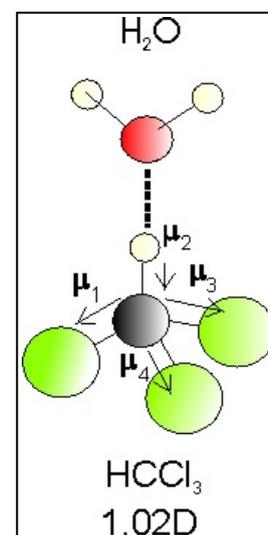
El carbono unido a un triple enlace modifica su electronegatividad, desde 2,5 hasta 3,15 (escala de Pauling), de tal forma que su diferencia de electroegatividades con el hidrógeno es aproximadamente de 1, lo que produce un desplazamiento electrónico, que da lugar a polaridad en el enlace. El dipolo formado interacciona con los dipolos del agua, y hacen que así se produzca un enlace de Van der Waals responsable de su solubilidad.

97. El cloroformo (triclorometano), empleado inicialmente como anestésico en los partos a partir de ser suministrado a la reina Victoria de Inglaterra, en esos menesteres, se puso de moda en el siglo XIX, en las chloroform party, divertidas reuniones sociales en las que la gente se sentaba alrededor de una taza de dicho líquido aspirándolo hasta que se caía al suelo. Sin embargo aparte de su volatilidad es algo soluble en agua a diferencia del tetracloruro de carbono. Este hecho está motivado por:

- a) La formación de dipolos
 b) El establecimiento de puentes de hidrógeno
 c) La reacción del cloro con el agua
 d) Es inestable por repulsión de los átomos de cloro

SOLUCIÓN:

Se parte de la estructura geométrica del CHCl_3 , en la que el carbono con hibridación sp^3 , se rodea de 3 cloros y un H, con los que forma un enlace covalente. Produciéndose momentos dipolares del enlace. La electronegatividad del carbono se estimula por efecto inductivo del cloro, más electronegativo con lo que el carbono tiene capacidad para formar no sólo interacciones de van der Waals, por los dipolos producidos, sino puentes de hidrógeno con el agua, responsables de dicha solubilidad

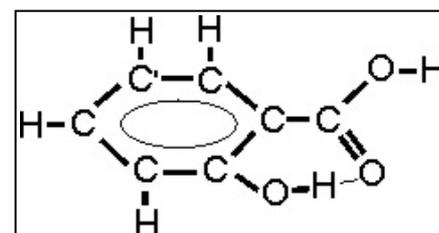


- 98*. Desde hace miles de años los hombres del campo curaban las fiebres y los dolores con una infusión preparada con hojas de sauge. En 1853, un químico francés, Gerhardt, acetila un ácido obtenido de esas plantas, el salicílico (su nombre deriva del sauge), y descubre la aspirina. Aquél ácido de nombre sistemático, ortohidroxibenzoico es isómero del 1-4 hidroxibenzoico, o parahidroxibenzoico por la diferente posición sobre el núcleo bencénico del grupo hidroxilo. Ambos tienen el mismo peso molecular, pero tienen un punto de fusión muy diferente esto es debido a que:

- a) El ortohidroxibenzoico forma puentes de hidrógeno intramoleculares
 b) El parahidroxibenzoico forma puentes de hidrógeno intermoleculares
 c) El ortohidroxibenzoico forma puentes de hidrógeno intermoleculares
 d) El parahidroxibenzoico forma puentes de hidrógeno intramoleculares

SOLUCIÓN:

Los compuestos orgánicos que forman puentes de hidrógeno intermoleculares, tienen siempre mayor punto de fusión que aquellos isómeros que los forman intramoleculares, ya que al hacerlo así impiden el enlace molecular con otras moléculas similares. El ortohidroxibenzoico, forma enlaces intramoleculares, dado que las distancias interatómicas lo propician (véase el dibujo), en cambio el parahidroxibenzoico, lo forman intermoleculares, por lo que su punto de fusión será siempre mayor. Por lo tanto las respuestas correctas son la a y la b.



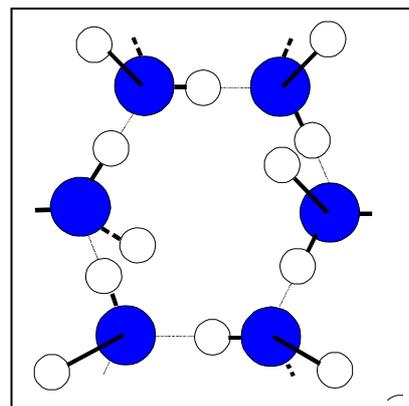
99. Aunque ni los más viejos lo recuerdan, hace 18000 años, al margen de los movimientos orogénicos habidos, el nivel del agua del mar estaba 100 metros por debajo del actual, y existían 4 casquetes polares, que se fundieron parcialmente, repartiendo agua por todos los mares del planeta, aumentando su radio de giro y aumentando la duración del día, para conservar el momento angular intrínseco de la Tierra. Todo ello por culpa del enlace de hidrógeno que hace que el hielo sea menos denso que el agua provocando un aumento del volumen, lo cual ocurre porque:

- Forma anillos no planos hexagonales entre las moléculas H_2O del hielo
- Forma cadenas entre las diferentes moléculas H_2O del hielo
- Se rompe y se forma continuamente lo que hace que el hielo sea inestable
- Se separan las moléculas al romperse los enlaces de hidrógeno

SOLUCIÓN:

Como se aprecia en el dibujo, seis moléculas de agua interactúan a través de puentes de hidrógeno, formando anillos cerrados, en el hielo, con un gran espacio hexagonal en su interior, lo que provoca un gran hueco que hace que su densidad sea menor que la del agua. Al aumentar la temperatura, y fundirse el hielo, las uniones del anillo se rompen, cayendo unas moléculas sobre otras de un modo desordenado, cuya máxima proximidad se produce a $4^{\circ}C$ (máxima densidad del agua), al subir la temperatura, las distancias se restablecen formando puentes de hidrógeno, y disminuyendo ligeramente su densidad.

Es correcta la a.



100. El alcohol que se vende en farmacias y droguerías, es etanol de 96°. Este 96° quiere decir que está en dicha proporción con el agua, ya que forma con ella, una mezcla llamada azeotrópica muy difícil de separar, ya que no se consigue por destilación, teniendo que reaccionar con sodio (hilando sodio), para que se forme etanol absoluto o sea del 100%. Esta mezcla azeotrópica con el agua se origina a través de:

- Un enlace por puente de hidrógeno
- Una interacción entre los dipolos del agua y el grupo OH de los alcoholes
- Una reacción química con el agua
- No se forma por ninguno de los motivos anteriores

SOLUCIÓN:

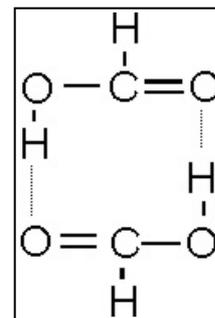
El alcohol forma una unión por puente de hidrógeno con el agua, que en una determinada proporción es muy difícil de extraer, sólo haciendo que esta reaccione con el sodio, y posteriormente separando el hidróxido sódico formado. La solución correcta es la a.

101. El ácido fórmico estudiado por el sueco Scheele a finales del XVIII, tenía un punto de ebullición algo inferior a lo esperado. Tuvieron que pasar 150 años para poder interpretar este hecho debido a que:

- Su molécula es dímera
- Forma uniones por puentes de hidrógeno intramolecularmente
- Está unido al agua y no consigue separarse
- Forma uniones por puentes de hidrógeno con muchas moléculas iguales

SOLUCIÓN:

El ácido fórmico forma tal como se aprecia en el dibujo una asociación por puente de hidrógeno entre dos moléculas, dado lugar a un dímero, e impidiendo la asociación con otras moléculas que aumentaría su punto de ebullición, puesto que los átomos que se implicarían en dichas uniones interactúan entre sí. Por lo tanto la respuesta correcta es la a.



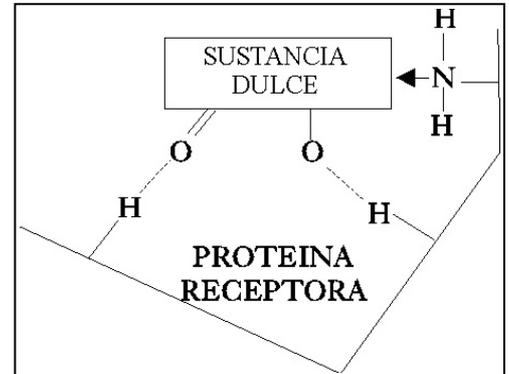
102. Cuando comes una comida muy caliente prácticamente no notas el sabor dulce del azúcar pues las papilas gustativas de la lengua no pueden interactuar con los grupos OH de muchos alimentos. Esta interacción:
- Es a través de dipolos
 - Es entre los iones de las sustancias salinas con la lengua
 - Es por puentes de hidrógeno
 - Es un simple enlace covalente

SOLUCIÓN:

Sin embargo en los dulce y amargo, el problema es mucho más complejo, por que la interacción con las papilas gustativas de la lengua se hace a través de interacciones débiles por puentes de hidrógeno con las terminales proteínicas de aquellas, que en determinadas condiciones se puede sustituir por otras más débiles, siempre que tengan la geometría adecuada (véase la figura).

Existe una enorme especificidad, de tal forma que el diseño de una molécula de sabor dulce, implica una interacción entre un protón débilmente ácido, como puede ser el de un grupo OH, el de una amida o imida, o el adyacente a un grupo nitro, que lo active, con una base de Lewis, que incluso podría ser un sistema con electrones π , un núcleo bencénico o un aceptor de protones a una distancia entre 2,5 y 4Å, incluso hasta 5,4Å.

En este caso, los terminales de las papilas gustativas ofrecen a aquellos grupos dos posiciones, una donadora de protones (A-H) y otra de base de Lewis (B), complementarias. La solución correcta es la c

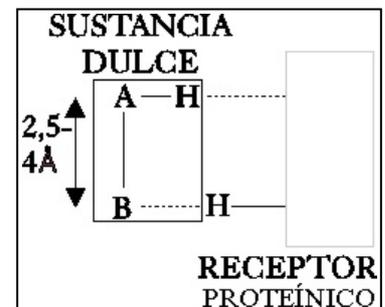


- 103*. Como sabes los glúcidos reciben su nombre debido al sabor dulce que producen en la lengua, aunque no todos transmiten dicha sensación, que realmente es debida al establecimiento de un puente de hidrógeno entre los H de los grupos alcoholes y el oxígeno del grupo carbonilo de determinados péptidos de las papilas gustativas de la lengua con una distancia de 300nm Sin embargo no es la única condición pues hacen falta cerca de esta interacción:

- Que existan dipolos
- Que haya bases de Lewis
- Que existan aceptores de protones
- Que no esté demasiado caliente

SOLUCIÓN:

La explicación está en la cuestión- test anterior. Se requiere no sólo la interacción por puente de hidrógeno, a una distancia determinada como se aprecia en la figura sino pares de electrones de bases de Lewis próximas. Son correctas la b y la c.



104. La tortilla de patatas, adquiere un sabor delicioso cuando se mezcla, bien mezclado en la sartén patatas en rodajas finas, cebolla bien picada y huevo, cuajándolo con un poco de aceite. Sin embargo el problema surge al picar la cebolla, pequeña tragedia del ama de casa, y todo por culpa de una interacción :

- Salina
- De Van der Waals
- Por puente de hidrógeno
- Entre el agua de las glándulas lacrimales y grupos hidróxilo de las moléculas volátiles
- Nada de lo dicho

SOLUCIÓN:

Se produce una interacción débil por puente de hidrógeno entre el factor lacrimógeno de la cebolla, un compuesto orgánico de bajo peso molecular y por ello volátil con un grupo hidroxilo próximo a un doble enlace, que lo activa), con el agua retenida en las membranas oculares. Por lo que son correctas las propuestas c y e.

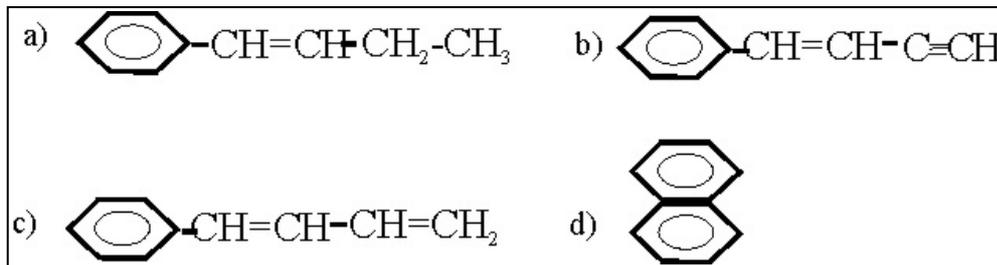
105 Si trabajas normalmente en un laboratorio de Química sueles emplear matraces de fondo plano, conocidos como erlenmeyers para preparar disoluciones o para realizar alguna volumetría. Lo que quizá no sepas es que el que lo creo, el alemán Erlenmeyer, determinó el 1870, la fórmula de un repelepolillas, que sueles emplear en casa, comercializado como naftalina de bolas. Si repele las polillas debido a su volatilidad, que enlace presentará en fase sólida, será:

- a) Iónico b) Covalente c) De Van der Waals d) Por puente de hidrógeno

SOLUCIÓN:

La explicación está en el párrafo último del test 93. Debido a su elevado peso molecular, las fuerzas de London, son lo suficientemente fuertes para mantener las moléculas en una red sólida, pero al aumentar la temperatura subliman. La respuesta correcta es la c.

Si su composición centesimal era de 93,75% de C, siendo el resto H, y disolviendo 0,412g. del compuesto en 10g. de alcanfor se rebajaba el punto de congelación de éste en 13 grados centígrados. Además el compuesto presenta aromaticidad, por lo que su fórmula estructural será:



MASAS ATÓMICAS: C=12/H=1. Constante crioscópica del alcanfor=40,4.

SOLUCIÓN:

C=93,75% e H=6,25%. La relación mínima es , dividiendo por sus masas atómicas y por el menor $C_{1,25}H_1$, cuya relación entera menor es C_5H_4 . La fórmula molecular será un múltiplo de esa $(C_5H_4)_x$

Para calcular la masa molar, se aplica la tercera ley de Raoult;

$$\Delta t = km = k \frac{gs}{kgd} = \frac{k \cdot gs}{MM \cdot kgd} \quad MM = \frac{k \cdot gs}{\Delta t \cdot kgd} = \frac{40,4 \cdot 0,412}{13 \cdot 0,01} = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 12 \cdot 5x + 4x = 128; \quad x=2,$$

de lo que la fórmula molecular es $C_{10}H_8$. Dado que presenta aromaticidad, deberá ser derivada del benceno Por lo que su fórmula estructural será la dada en el recuadro por la d, aunque la b es un isómero.

106. Cuando guardas la ropa fuera de época sueles protegerla de la polilla introduciendo entre las telas unas bolitas blancas de alcanfor, de olor característico, debido a su volatilidad y por ello repele a dichos insectos. El alcanfor fue descrito ya por Agrícola a mediados del siglo XVI, aunque se conocía en España desde el XI, traído por los árabes (su nombre procede del árabe kafur, y éste del sánscrito kapura, con el sentido de aroma). Su composición, determinada por Avogadro en 1811, es C=78,95% - H=10,53% - O=10,52%, siendo su densidad de vapor a 210°C y 1 atm. de 3,84g/litro. Por todo ello su fórmula molecular y el enlace entre sus moléculas base de su uso será:

- a) $C_{10}H_{20}O$ y covalente b) $C_{10}H_{16}O$ y de hidrógeno

- c) $C_{10}H_{16}O$ y de Van der Waals d) $C_{10}H_{20}O$ y iónico

MASAS ATOMICAS: C=12/O=16/H=1. R=0,082 atm.lit/K.mol.

SOLUCIÓN:

Es un sólido de Van der Waals, cuya fórmula molecular se calcula a partir de su composición., operando como en el caso anterior, y calculando la masa molar a través de la ecuación de estado de los gases

C=78,95/12=6,58; 6,56/0,66=10; O=10,52:16=0,66; O=1; H=10,53/0,66=16. Fórmula empírica $C_{10}H_{16}O$

La masa molar se calcularía $P = \frac{dRT}{MM}$; Masa molar = $\frac{d \cdot RT}{P} = 152,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $10 \cdot 12x + 16x + 16x = 152$; $x=1$

Por lo tanto la fórmula empírica coincide con la molecular. La respuesta correcta es la c.

107. El metano, descubierto por Volta en 1776, que lo identificó con el gas que emitían los pantanos por descomposición bacteriana de la celulosa de los vegetales y que fue llamado grisú, por el "fuego gris" que producía en las minas de carbón. En estado natural es un gas que si se enfría solidifica formando una red cúbica centrada en el cuerpo. El enlace es molecular a través de fuerzas de London. Si su densidad es de 0,415g/cc. y se admite que la molécula es esférica, su radio en nm será aproximadamente de :

a) 500 b) 400 c) 300 d) 200

Datos: MASAS ATOMICAS: C=12/H=1. $1u=1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

SOLUCIÓN:

Como en los casos anteriores hay 2 átomos por celda. En los vértices $8 (1/8)$ dentro del cubo = 1 átomo, y otro en el centro del cubo (cúbica centrada en el cuerpo)

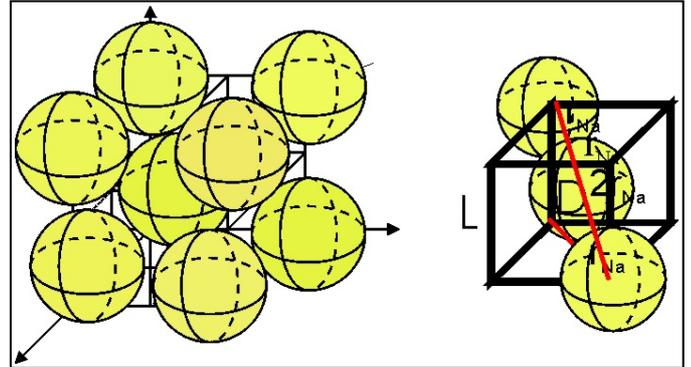
$$M = 2.16u \cdot \frac{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{u} = 5,31 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$d = \frac{M}{L^3} = \frac{5,31 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{L^3} = 415 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{2.16 \cdot (1,66 \cdot 10^{-27}) \text{ kg}}{415 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}} = 5,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$D = L\sqrt{3} = 4r \text{ (ver figura).}$$

La diagonal del cubo en función del lado (T. Pitágoras); $r = \frac{L\sqrt{3}}{4} = 2,18 \cdot 10^{-10} = 218 \text{ nm}$. Es correcta la propuesta d



108. Los compuestos orgánicos a nivel molecular, o están unidos por uniones de Van der Waals, o por puente de hidrógeno, por ello es difícil predecir una propiedad que depende de esos enlaces, como es el punto de ebullición, dado que ambos presentan condiciones diferentes. Si se pide que se establezca una relación de mayor a menor punto de ebullición de los compuestos dados, con similar peso molecular:

A=butano B=2-buteno C=propanol D=propanal E=etanoico

Se podrá asegurar que:

a) $E > C > D > B > A$ b) $C > E > D > B > A$ c) $E > D > C > A > B$ d) $D > C > E > B > A$

SOLUCIÓN

Primero conviene establecer el tipo de enlace intermolecular que se produzca entre moléculas iguales A...A son de Van der Waals por fuerzas de London, mientras que entre B...B, debido al aumento de polaridad por la presencia de un doble enlace, ya son fuerzas de Keesom (véase test 91). Los dipolos aumentan y con ello la fuerza de enlace en el caso D...D. C...C y E...E, son enlaces por puente de hidrógeno, mas intensos, especialmente en el último caso, al establecerse un doble puente. Por ello la tabla de datos adjunta, corrobora que la propuesta válida es la a.

Compuesto	PM	P.Eb.	Enlace
Butano	58	-0,5	F. London
2-Buteno	56	4	F.Keesom
2-Butino	54	27	F.Keesom
Propanal	58	48,8	F.Keesom
Propilamina	59	48,7	Hidrógeno
n-Propanol	60	97,2	Hidrógeno
etanoico	60	118,1	Hidrógeno
Etanoamida	59	222	Hidrógeno