

UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE –SEPTIEMBRE 2004 / ENUNCIADOS

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

- La longitud del enlace C – O en el CH₄O es 0,143 nm, mientras que en el enlace C – O en el CH₂O es 0,120 nm.
- El Cl₂ hierve a – 34 °C mientras que el Br₂ lo hace a 58 °C.
- El SO₂ es una molécula angular pero el CO₂ es lineal.
- La solubilidad del butano en agua es de 0,0012 mol/L, mientras que la del 1-butanol es de 1,2 mol/L.

2.- Las entalpías de combustión estándar del C (s), H₂ (g) y CH₃OH (l) son – 393,5, – 285,8 y – 1367 kJ/mol, respectivamente.

- Escribe las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los procesos de combustión estándar de C (s), H₂ (g) y CH₃OH (l).
- Determina la entalpía estándar de formación del etanol (metanol?).
- Además de la entalpía estándar, ¿qué otro dato se necesita para decidir la espontaneidad del proceso de formación del etanol? Razona que signo, positivo o negativo, tendrá este dato; y determina si la formación del etanol será o no un proceso espontáneo.

Resultado: b) $\Delta H_f^\circ = 401,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.- La basicidad del agua de un arroyo próximo a una planta industrial jabonosa es debida fundamentalmente al hidróxido de sodio, NaOH, que contiene y cuya masa molecular es 40.

- Explica como se prepararía 1 L de disolución 0,5 M de ácido clorhídrico a partir de otro más concentrado que es 10 M.
- Dibuja el dispositivo experimental necesario para valorar la basicidad del agua con la anterior disolución de ácido clorhídrico 0,5M razonando que indicador, fenolftaleína (intervalo de viraje 8 – 9,8) o naranja de metilo (intervalo de viraje 3,1 – 4,4), se debería utilizar.
- Calcula el porcentaje (masa/volumen) de hidróxido de sodio en el agua, si se gastan 20 mL de ácido HCl 0,5 M en valorar una muestra de 10 mL del agua.

Resultado: a) Tomando 50 mL y diluyendo; b) Fenolftaleína; c) $\alpha = 4 \%$.

4.- Dado el sistema en equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$, $\Delta H^\circ = 58,2 \text{ kJ}$, indica, razonadamente, el sentido del desplazamiento del sistema al realizar cada una de las siguientes variaciones:

- Retirar NO₂ 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 nitrógeno a temperatura y volumen constante.
- Poner la mezcla en contacto con un catalizador a temperatura y volumen constante.

5.- El ácido sulfúrico, H₂SO₄, concentrado y caliente incrementa su potencial de oxidación y es capaz de oxidar al cobre metálico al estado + 2.

- Escribe la siguiente reacción y ajústala por el método del ión-electrón:
ácido sulfúrico + cobre → dióxido de azufre + sulfato 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 azufre, a 25 °C y 1 atm, que se producen al disolver con ácido sulfúrico 5 g de cobre suponiendo que el único gas que se desprende es dióxido de azufre.

DATOS: $E^\circ [\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}] = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ [\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2] = 0,54 \text{ V}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r (\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Resultado: b) $E^\circ_{\text{pila}} = 0,20 \text{ V}$; b) 1,93 L de SO₂.

6.- A) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:

- Dimetiléter; ii) Ciclohexanol; iii) Acetato de metilo; iv) Propilamina.

B) Explica por qué la molécula de eteno, C₂H₄, es plana con ángulos de enlace de, aproximadamente, 120°, mientras que la molécula de acetileno, C₂H₂, es lineal. ¿En cuál de las dos moléculas anteriores la distancia entre los átomos de carbono debe ser menor?

C) Las fórmulas moleculares de tres hidrocarburos lineales son: C₃H₆, C₄H₁₀ y C₅H₁₂. Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: i) Los tres pertenece a la misma serie homóloga.

ii) Los tres presentan reacciones de adición. iii) Los tres poseen átomos de carbono con hibridación sp³.

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

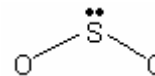
- La longitud del enlace C – O en el CH₄O es 0,143 nm, mientras que en el enlace C – O en el CH₂O es 0,120 nm.
- El Cl₂ hierve a – 34 °C mientras que el Br₂ lo hace a 58 °C.
- El SO₂ es una molécula angular pero el CO₂ es lineal.
- La solubilidad del butano en agua es de 0,0012 mol/mL, mientras que la del 1-butanol es de 1,2 mol/L.

Solución:

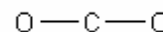
a) En la molécula de metanol, CH₃OH, el átomo de oxígeno se une al átomo de carbono, formando un enlace tipo σ , por solapamiento frontal de uno de sus orbitales atómicos 2p, con uno de los orbitales híbridos sp^3 del átomo de carbono; mientras que en la molécula de metanal o formaldehído, CH₂O, el átomo de oxígeno, además del enlace tipo σ carbono-oxígeno, formado por el solapamiento frontal de uno de los orbitales híbridos sp^2 del átomo de carbono, con uno de los orbitales 2p del átomo de oxígeno, forma un enlace tipo π por solapamiento lateral del orbital atómico 2p del carbono, con el otro orbital 2p del átomo de oxígeno, y para que este solapamiento lateral sea efectivo, la distancia del enlace σ C – O en el compuesto CH₂O ha de ser inferior a la distancia C – O en el compuesto CH₄O.

b) Las moléculas de cloro se unen entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals (de dispersión de London dipolo instantáneo-dipolo inducido), mientras que las moléculas de bromo, de mayor tamaño y, por ello, más fácil de polarizar, las fuerzas que las unen, aunque son las mismas, son más intensas y provocan un aumento de su punto de ebullición.

c) El S, en la molécula SO₂, se une mediante un doble enlace a uno de los átomos de oxígeno, y por un enlace sencillo al otro, quedando sobre él un par de electrones libres o no compartidos. Esta distribución de electrones alrededor del átomo de azufre (central de una molécula), hace que para que la interacción electrostática entre los pares de electrones de enlace y libres sea mínima, la geometría de la molécula sea angular.



En la molécula CO₂, el átomo de C se una con cada uno de los oxígenos con un doble enlace, y al no existir pares de electrones libres sobre el átomo de carbono (central de la molécula), la orientación con menor interacción electrostática, entre los pares de electrones compartidos, es la que proporciona a la molécula una geometría lineal.



d) La diferencia entre las solubilidades del butano y butanol en agua se debe a que, entre las moléculas de butanol, a través del grupo alcoholico, – OH, muy polarizado y agua, se forman enlaces de hidrógeno, mientras que las moléculas de butano, apolares, no son atraídas por los dipolos del agua y son, por ello, mucho menos soluble.

BLOQUE 5.- El ácido sulfúrico, H₂SO₄, concentrado y caliente incrementa su potencial de oxidación y es capaz de oxidar al cobre metálico al estado + 2.

- Escribe la siguiente reacción y ajústala por el método del ión-electrón:
ácido sulfúrico + cobre → dióxido de azufre + sulfato 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 azufre, a 25 °C y 1 atm, que se producen al disolver con ácido sulfúrico 5 g de cobre suponiendo que el único gas que se desprende es dióxido de azufre.

DATOS: E° [Cu²⁺/Cu] = 0,34 V; E° [SO₄²⁻/SO₂] = 0,54 V; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹; A_r (Cu) = 63,5 u.

Solución:

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

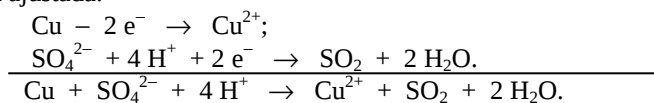
a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre

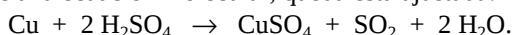
(II) con número de oxidación + 2: $\text{Cu} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+};$

Semirreacción de reducción por pasar el número de oxidación del azufre del ácido sulfúrico de +6 a +4 en el dióxido de azufre: $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Sumando ambas semirreacciones los electrones intercambiados se eliminan y queda la ecuación iónica ajustada:



Teniendo en cuenta que los 4 protones corresponden al ácido sulfúrico, 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 sulfato de cobre (II) 1 M. Como el cátodo sería el electrodo ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$) 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: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,54 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,20 \text{ V}$.

c) Primero se calculan los moles de Cu que reaccionan, y de la estequiometría de la reacción, los moles de SO_2 que se desprenden, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el volumen de NO_2 que se obtiene: $5 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 0,079 \text{ moles de SO}_2$, que ocupan un

$$\text{volumen: } P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,079 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,93 \text{ L}$$

Resultado: b) $E^\circ_{\text{pila}} = 0,20 \text{ V}$; c) 1,93 L de SO_2 .

BLOQUE 6.- A) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:

i) Dimetiléter; ii) Ciclohexanol; iii) Acetato de metilo; iv) Propilamina.

B) Explica por qué la molécula de eteno, C_2H_4 , es plana con ángulos de enlace de, aproximadamente, 120° , mientras que la molécula de acetileno, C_2H_2 , es lineal. ¿En cuál de las dos moléculas anteriores la distancia entre los átomos de carbono debe ser menor?

C) Las fórmulas moleculares de tres hidrocarburos lineales son: C_3H_6 , C_4H_{10} y C_5H_{12} . Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

i) Los tres pertenece a la misma serie homóloga.

ii) Los tres presentan reacciones de adición.

iii) Los tres poseen átomos de carbono con hibridación sp^3 .

Solución:

A) i) Dimetiléter: $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$; ii) Ciclohexanol: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$;

iii) Acetato de metilo: $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_3$; iv) Propilamina: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$.

B) La molécula de eteno es plana con ángulos de enlace de unos 120° , por utilizar los átomos de carbono, en sus uniones, orbitales híbridos sp^2 dirigidos en el plano, desde cada átomo de carbono, hacia los vértices de un triángulo equilátero; mientras que la molécula de etino es lineal por utilizar cada átomo de carbono, en sus uniones, orbitales híbridos sp , los cuales se dirigen, desde cada átomo de carbono, en la misma dirección y sentidos opuestos.

En la molécula de etino los dos átomos de carbono, además de unirse por un enlace σ , se unen por dos enlaces π , mientras que en la molécula de eteno los carbonos se unen por un enlace σ y otro π . Por producirse el enlace π mediante solapamiento lateral, es fácil comprender que, para que este sea lo suficientemente efectivo, la distancia C - C ha de acortarse, y como en la molécula de etino hay dos enlaces π y en la de eteno uno, la distancia carbono-carbono ha de ser menor en el etino que en el eteno.

C) i) Verdadera. Pertenecen a la serie homóloga de los hidrocarburos saturados y se diferencian en un grupo metileno. $-\text{CH}_2 -$.

ii) Falsa. Los hidrocarburos saturados no pueden dar reacciones de adición por carecer de un doble o triple enlace que, una vez roto, los carbonos que lo soportaba se unen, mediante enlaces simples, a otros átomos o grupos de átomos.

iii) Verdadera. Por ser hidrocarburos saturados, los de fórmula C_4H_{10} y C_5H_{12} , sus carbonos emplean orbitales híbridos sp^3 en sus uniones; mientras que el hidrocarburo insaturado, C_3H_6 , sólo uno de sus carbonos, el que no soporta el doble enlace es el que presenta hibridación sp^3 , presentando los otros dos hibridaciones sp^2 .