

## 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 CH<sub>4</sub>O es 0,143 nm, mientras que en enlace C – O en el CH<sub>2</sub>O es 0,120 nm.
- El Cl<sub>2</sub> hierve a – 34 °C mientras que el Br<sub>2</sub> lo hace a 58 °C.
- El SO<sub>2</sub> es una molécula angular pero el CO<sub>2</sub> 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), H<sub>2</sub> (g) y CH<sub>3</sub>OH (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), H<sub>2</sub> (g) y CH<sub>3</sub>OH (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 NO<sub>2</sub> 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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 SO<sub>2</sub>.**

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, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, es plana con ángulos de enlace de, aproximadamente, 120°, mientras que la molécula de acetileno, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> y C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. 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<sup>3</sup>.

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

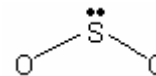
- La longitud del enlace C – O en el CH<sub>4</sub>O es 0,143 nm, mientras que en el enlace C – O en el CH<sub>2</sub>O es 0,120 nm.
- El Cl<sub>2</sub> hierve a – 34 °C mientras que el Br<sub>2</sub> lo hace a 58 °C.
- El SO<sub>2</sub> es una molécula angular pero el CO<sub>2</sub> es lineal.
- La solubilidad del butano en agua es de 0,0012 mol/mL, mientras que la del 1-butanol es de 1,2 mol/L.

Solución:

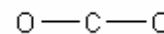
a) En la molécula de metanol, CH<sub>3</sub>OH, el átomo de oxígeno se une al átomo de carbono, formando un enlace tipo  $\sigma$ , por solapamiento frontal de uno de sus orbitales atómicos 2p, con uno de los orbitales híbridos  $sp^3$  del átomo de carbono; mientras que en la molécula de metanal o formaldehído, CH<sub>2</sub>O, el átomo de oxígeno, además del enlace tipo  $\sigma$  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  $\pi$  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  $\sigma$  C – O en el compuesto CH<sub>2</sub>O ha de ser inferior a la distancia C – O en el compuesto CH<sub>4</sub>O.

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 SO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>, el átomo de C se une 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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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° [Cu<sup>2+</sup>/Cu] = 0,34 V; E° [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>2</sub>] = 0,54 V; R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>; A<sub>r</sub> (Cu) = 63,5 u.

Solución:

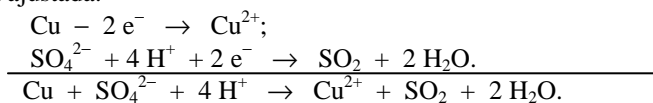
$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

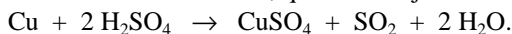
Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación + 2:  $\text{Cu} - 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;

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  $\text{SO}_2$  que se desprenden, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el volumen de  $\text{NO}_2$  que se obtiene:  $5 \text{ g-Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol-Cu}}{63,5 \text{ g-Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol-Cu}} = 0,079$  moles de  $\text{SO}_2$ , 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  $\text{SO}_2$ .**

**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,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , es plana con ángulos de enlace de, aproximadamente,  $120^\circ$ , mientras que la molécula de acetileno,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 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:  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  y  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . 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  $\text{sp}^3$ .

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  $120^\circ$ , por utilizar los átomos de carbono, en sus uniones, orbitales híbridos  $\text{sp}^2$  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  $\text{sp}$ , 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  $\sigma$ , se unen por dos enlaces  $\pi$ , mientras que en la molécula de eteno los carbonos se unen por un enlace  $\sigma$  y otro  $\pi$ . Por producirse el enlace  $\pi$  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  $\pi$  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  $sp^2$ .

www.yoquieroaprobar.es