

CUESTIÓN 2.- Considera las siguientes moléculas: H₂S y PH₃

a) Representa y justifica sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos.

b) Predí sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razona si sus geometrías electrónicas y moleculares coinciden.

c) Justifica si alguna de las dos moléculas tiene un momento dipolar no nulo.

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos de cada molécula es:

Molécula H₂S: S: [Ne] 3s² 3p⁴; H: 1s¹.

El átomo de S utiliza 2 electrones para unirse covalentemente a dos átomos de H, quedándole 2 pares de electrones sin compartir.

Molécula PH₃ P: [Ne] 3s² 3p³; H: 1s¹.

El átomo de P emplea 3 electrones para unirse covalentemente con tres átomos de H, quedándole un par de electrones libre.

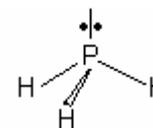
Sus estructuras de Lewis son:



b) Los pares de electrones compartidos y libres, para reducir al máximo la repulsión entre ellos, se dirigen en el espacio hacia zonas en las que la separación entre ellos sea máxima y la repulsión mínima. Por ello, los dos pares de electrones no compartidos o libres hacen que la geometría de la molécula H₂S sea angular.



PH₃: Al igual que en el caso de la molécula H₂S, los pares de electrones compartidos y libres, para reducir al máximo la repulsión entre ellos, se dirigen en el espacio hacia zonas en las que la separación entre ellos sea máxima y la repulsión mínima.



El par de electrones no compartidos del fósforo hace que la distribución electrónica sea tetraédrica, pero la geometría de la molécula es piramidal trigonal, o también, pirámide de base triangular.

c) En la molécula H₂S, los enlaces S – H, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos hace que el enlace se encuentre polarizado, y por ser la molécula angular, el momento dipolar resultante de la suma de los momentos dipolares de enlaces es distinto de cero, es decir, $\mu \neq 0$. Por ello, la molécula es polar.

En la molécula PH₃ se repite el caso anterior, es decir, la diferencia de electronegatividad entre los átomos hace que el enlace se encuentre polarizado, y al ser la molécula piramidal trigonal, el momento dipolar resultante de la suma de los momentos dipolares de enlace es distinto de cero, es decir, $\mu \neq 0$. Esto hace que la molécula sea polar.

PROBLEMA 3.- Calcula el pOH de las siguientes disoluciones:

a) Una disolución de HCN 0,3 M cuyo pK_a = 9,2.

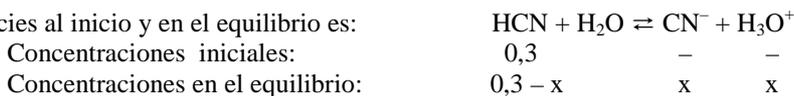
b) Una disolución de NH₃ 0,2 M cuyo pK_b = 4,7.

Solución:

a) HCN: El valor de la constante de acidez del ácido es:

$$pK_a = -\log(K_a) \Rightarrow K_a = 10^{-9,2} = 10^{0,8} \cdot 10^{-10} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

Considerando que es x la concentración de ácido que se disocia, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estos valores de concentración a la constante ácida, K_a, del HCN, despreciando x en el denominador por ser muy pequeño (el ácido es muy débil y se encuentra muy poco disociado) respecto de la concentración y operando, se obtiene para x el valor:

$$K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{x^2}{0,3 - x} = \frac{x^2}{0,3} \Rightarrow x = \sqrt{0,3 \cdot K_a} = \sqrt{0,3 \cdot 6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,37 \cdot 10^{-5} = [H_3O^+]$$

Para calcular el pOH se determina primero el pH y a partir de él, el pOH, o también, se halla la concentración de iones hidróxidos, [OH⁻], y de ella el pOH:

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log(1,37 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,37 = 5 - 0,14 = 4,86$$

- b) ¿Qué especie se oxidaría más fácilmente? Escribe su semirreacción ajustada.
 c) ¿Se produciría reacción al borbotear Cl_2 en una disolución con Br^- ?
 d) ¿Se produciría reacción al añadir unos cristales de I_2 a una disolución con Cl^- ?

Solución:

a) El poder oxidante de una especie es su capacidad para oxidar a otra especie reduciéndose ella. Luego, cuánto más positivo sea su potencial estándar de reducción, mayor es su poder oxidante.

De los pares propuestos, el de potencial estándar de reducción más positivo es el del cloro, siendo esta la especie que puede actuar como agente más oxidante: $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$.

b) Del mismo modo, La especie que más fácilmente se oxida es la que tiene un menor valor de su potencial estándar de reducción, el I_2 , siendo esta la especie que puede actuar como agente más reductor: $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 e^-$.

c) La reacción que debería producirse es: $\text{Cl}_2 + \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Br}_2$.

Para que sea espontánea la reacción ha de cumplirse que $\Delta G > 0$, y al ser $\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$, ha de cumplirse que $\Delta\varepsilon = \varepsilon^\circ_{\text{reducción}} - \varepsilon^\circ_{\text{oxidación}} > 0$, luego, determinando el valor de $\Delta\varepsilon$ a los potenciales estándar de reducción de los elementos que intervienen en la reacción, se sabrá si la reacción se produce o no espontáneamente:

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{\text{reducción}} - \varepsilon^\circ_{\text{oxidación}} = \varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,36 - (+1,07) = +0,29 \text{ V}$, que al ser mayor que cero, indica que al borbotear cloro en una disolución de bromuro, se produce una reacción de forma espontánea.

d) En este supuesto se procede igual que en el apartado anterior y se conocerá si se produce o no la reacción $\text{I}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{Cl}_2$.

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{\text{reducción}} - \varepsilon^\circ_{\text{oxidación}} = \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +0,53 - (+1,36) = -0,83 \text{ V}$, que al ser negativo, $\Delta\varepsilon^\circ < 0$, pone de manifiesto que al añadir cristales de I_2 a una disolución con Cl^- , no se produce reacción.

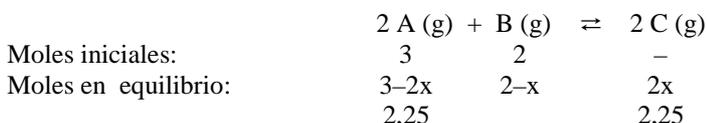
PROBLEMA 7.- En un recipiente de 5 L se introducen 3 moles de A y 2 moles de B, y se calienta todo a 200°C. La reacción que se produce es la siguiente: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$, $\Delta H > 0$

a) Si se sabe que ha reaccionado un 75% del reactivo A, calcula la K_c de la reacción.

b) Propón dos formas distintas de aumentar el rendimiento de esta reacción sin tener que añadir más cantidad de reactivos.

Solución:

a) Si el rendimiento de la reacción respecto al reactivo A es el 75 %, ello indica que de este reactivo han reaccionado 3 moles $\cdot \frac{75}{100} = 2,25$ moles, y siendo x los moles que reaccionan de A por mol de sustancia, los moles iniciales y en el equilibrio de cada una de las especies son:



Los moles de cada gas en el equilibrio conocido el valor de x son:

$$2 \cdot x = 2,25 \text{ de donde } x = \frac{2,25}{2} = 1,125 \text{ moles; } n(\text{A}) = 3 \text{ moles} - 2,25 \text{ moles} = 0,75 \text{ moles;}$$

$$n(\text{B}) = 2 \text{ moles} - 1,125 \text{ moles} = 0,875 \text{ moles; } n(\text{C}) = 2 \cdot 1,125 \text{ moles} = 2,25 \text{ moles.}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{A}] = \frac{0,75 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,15 \text{ M; } [\text{B}] = \frac{0,875 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,175 \text{ M; } [\text{C}] = \frac{2,25 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,45 \text{ M.}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de reacción, K_c , y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{0,45^2}{0,15^2 \cdot 0,175} = 51,4.$$

b) Aumentar la temperatura de la reacción, suministrarle calor. Ante esta alteración, el sistema responde, según el principio de Le Chatelier, desplazándose en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, hacia la derecha, pues la reacción es endotérmica, $\Delta H > 0$. Así se incrementa la formación del producto C.

Si se disminuye el volumen del reactor, el sistema responde, según el principio de Le Chatelier, desplazándose hacia donde haya un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha, aumentando la formación del producto C.

Resultado: a) $K_c = 51,4$; b) **Aumentar la temperatura; Disminuir el volumen del reactor.**

PROBLEMA 8.- El CO_2 y el H_2 reaccionan a altas temperaturas según el siguiente equilibrio:

CO_2 (g) + H_2 (g) \rightleftharpoons CO (g) + H_2O (g). En un reactor de 25 L se introducen 3 moles de CO_2 , 3 moles de H_2 , 5 moles de CO y 2 moles de agua, todo se calienta hasta 1000 K. La constante de equilibrio K_c a esa temperatura tiene un valor de 1,3.

a) **Justifica por qué esa mezcla no está en equilibrio y razona cómo evolucionará la reacción para alcanzarlo.**

b) **Calcula las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio sabiendo que la suma de moles de CO y H_2O en el mismo es de 7,24.**

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución:

a) La concentración de cada especie en el inicio es:

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{3 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,12 \text{ M}; \quad [\text{CO}] = \frac{5 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,08 \text{ M}.$$

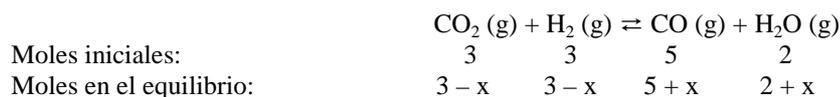
Llevando estas concentraciones al cociente de reacción y comparando su valor con el de la constante de reacción o de equilibrio, se comprueba si el sistema está o no en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,2 \cdot 0,08}{0,12 \cdot 0,12} = 1,1, \text{ que es algo menor que el valor de } K_c, \text{ lo que indica que el}$$

sistema no se encuentra en equilibrio.

Por ser Q_c menor que K_c , el equilibrio se alcanza aumentando el valor de Q_c , lo que se consigue incrementando lo necesario la concentración de las sustancias CO y H_2O y disminuyendo la de las especies CO_2 y H_2 . De esta forma se igualan los valores de Q_c y K_c , por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

b) Con los moles introducidos en el reactor de cada especie y siendo x los moles de reactivos que se consumen en la reacción, los moles iniciales y en el equilibrio de cada una de las especies son:



Los moles totales de los productos de reacción en el equilibrio son: $5 + x + 2 + x = 7 + 2x = 7,24$

siendo $2 \cdot x = 0,24 \Rightarrow x = \frac{0,24}{2} = 0,12$ moles.

Los moles de cada especie en el equilibrio son:

$$n(\text{CO}_2) = 3 - x = 3 - 0,12 = 2,88 \text{ moles}; \quad n(\text{H}_2) = 3 - x = 3 - 0,12 = 2,88 \text{ moles};$$

$$n(\text{CO}) = 5 + x = 5 + 0,12 = 5,12 \text{ moles}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2 + x = 2 + 0,12 = 2,12 \text{ moles}.$$

Aplicando a cada especie en el equilibrio la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo valores y operando se tiene la presión de cada gas en el equilibrio:

$$PV = nRT \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,88 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 9,45 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{5,12 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 16,8 \text{ atm};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,12 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 7 \text{ atm}.$$

Resultado: a) **No hay equilibrio. Incrementando la reacción de los reactivos;** b) **$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 9,45$ atm; $P_{\text{CO}} = 16,8$ atm; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7$ atm.**

CUESTIÓN 9.- El etileno o eteno reacciona con F₂ para dar tetrafluoruro de carbono (CF₄) y fluoruro de hidrógeno, siendo todos ellos gases.

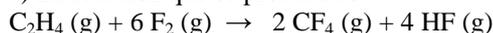
a) Escribe y ajusta la ecuación de la reacción de etileno con F₂ y calcula la entalpía molar estándar de dicho proceso.

b) Si queremos que se liberen 746 kJ en esta reacción, ¿se podrá conseguir partiendo de 7 g de etileno? ¿Cuántos gramos de F₂ tendremos que añadir para que se liberen esos 746 kJ?

Datos: ΔH_f^o (kJ·mol⁻¹): etileno (g) = 52,3; CF₄ (g) = - 680,0; HF (g) = - 268,5. Masas atómicas: H = 1; C = 12; F = 19.

Solución:

a) La reacción que se produce es:



La entalpía molar del proceso es la diferencia entre la suma de las entalpías molar de los productos y la suma de las entalpías molar de los reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f, \text{prod}}^\circ - \sum \Delta H_{f, \text{react}}^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CF}_4) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{HF}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) - 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{F}_2).$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-680 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 4 \cdot (-268,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 52,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 0 = -2.486,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

b) Los moles de etileno comprendidos en los 7 g son:

$$n (\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{7 \text{ g}}{28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,25 \text{ moles.}$$

Los moles de etileno necesario para desprender 746 kJ son:

$$\frac{-746 \text{ kJ}}{-2.486,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,3 \text{ moles de etileno.}$$

Si se parte de 7 g, 0,25 moles, no son moles suficientes de etileno para desprender 746 kJ.

Los moles de F₂ necesarios para desprender de la reacción los 746 kJ, se obtienen de los moles de etileno necesarios para ello y de la estequiometría de la reacción:

$$0,3 \text{ moles de etileno} \cdot \frac{6 \text{ moles F}_2}{1 \text{ mol etileno}} = 1,8 \text{ moles de F}_2, \text{ son los necesarios, a los que corresponden}$$

$$\text{la masa: } 1,8 \text{ mol de F}_2 \cdot \frac{38 \text{ g F}_2}{1 \text{ mol F}_2} = 68,4 \text{ g de F}_2.$$

Resultado: b) Para desprender 746 kJ, 7 g de etileno son insuficientes; de F₂ se necesitan 68,4 g.

CUESTIÓN 10.- a) Considera las siguientes reacciones y contesta razonadamente a las cuestiones:



a1) ¿Cuál de estas reacciones será espontánea a cualquier temperatura?

a2) En la reacción que no es espontánea a cualquier temperatura, ¿por encima o por debajo de qué temperatura, en °C, pasará a serlo?

b) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía en los siguientes procesos? Justifica la respuesta. 2 CuO (s) → Cu₂O (s) + 1/2 O₂ (g).

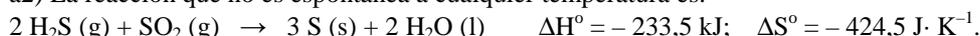
La condensación de amoníaco gaseoso.

La disolución de yoduro de potasio en agua.

Solución

a1) Una reacción es espontánea cuando se cumple que $\Delta G < 0$, o lo que es lo mismo, que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. La variación de energía libre, ΔG , será menor que cero siempre que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, lo que hace que la expresión sea independiente de la temperatura. Luego, la reacción que cumple con estas dos condiciones es: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$. $\Delta H^\circ = -196 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 125,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

a2) La reacción que no es espontánea a cualquier temperatura es:



La variación de energía libre, en función de los signos de la entalpía y entropía es:

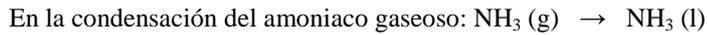
$\Delta G = (-) - T (-)$, y para que se cumpla que $\Delta G < 0$, el producto $T \cdot \Delta S^\circ$ ha de ser inferior al valor absoluto de ΔH° , es decir, la temperatura absoluta ha de ser inferior al cociente entre ΔH° y ΔS° ,

$T < \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-233,5 \text{ kJ}}{-0,4245 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 550 \text{ K}$, luego la espontaneidad de la reacción tiene lugar a una temperatura inferior a 550 K, 277 °C, cumpliéndose que al ser $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea.

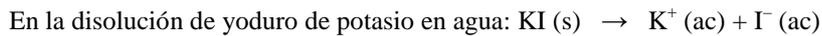
b) La variación de entropía se conoce por la variación de moles gaseosos, pues ellos son los que proporcionan un mayor o menor desorden.



En la reacción aparecen 0,5 moles de gas en los productos y ninguno en los reactivos, por lo que $\Delta S > 0$.



Al ser gaseoso el reactivo y líquido el producto de la reacción, la entropía disminuye, por lo que $\Delta S < 0$.



La sal se disuelve en agua en sus iones, por lo que se produce un aumento del desorden y, por tanto, un incremento de la entropía, $\Delta S > 0$.