

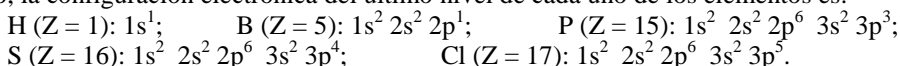
PROPUESTA I

CUESTION 1.- Responde razonando la respuesta a las siguientes cuestiones:

- a) Indica la geometría de las moléculas: tricloruro de boro, fosfina y ácido sulfhídrico.
Cl (Z = 17); B (Z = 5); P (Z = 15); H (Z = 1); S (Z = 16).
b) ¿Cuáles de ellas son polares?
c) ¿Cuál oxidará los iones de hierro (II) a hierro (III), el yodo o el cloro? ¿Por qué?
 $E^{\circ} (I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^{\circ} (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^{\circ} (Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$.

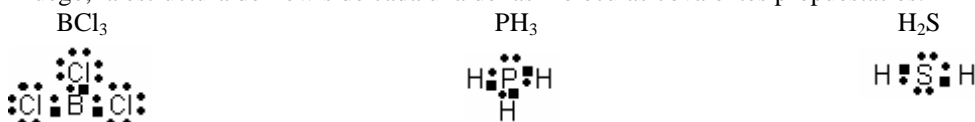
Solución:

a) Para conocer la geometría de cada molécula hay que conocer primero su estructura de Lewis. Para ello, la configuración electrónica del último nivel de cada uno de los elementos es:



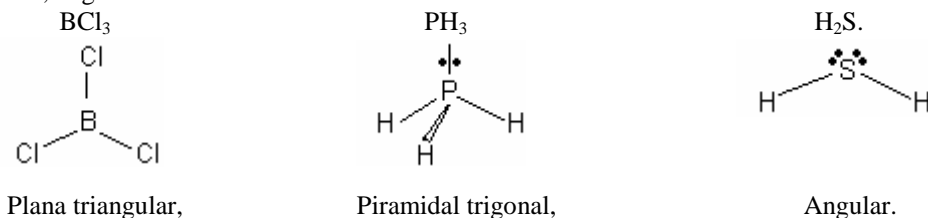
En la formación de sus compuestos, todos los átomos tienden a compartir pares de electrones para alcanzar la configuración electrónica estable del siguiente gas noble, excepto el átomo de boro, B, que adquiere una configuración electrónica externa denominada octeto incompleto, 6 electrones.

Luego, la estructura de Lewis de cada una de las moléculas covalentes propuestas es:



El método RPENV dice: los pares de electrones compartidos y libres del átomo central, cuando se aproximan al núcleo se alejan entre sí lo suficiente para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. De la orientación que adquieren depende la geometría de la molécula.

En la molécula BCl_3 , solo aparecen repulsiones de los pares de electrones enlazantes, mientras que en la molécula PH_3 existe además repulsiones pares de electrones enlazantes par de electrones libres, y en la molécula H_2S , además de las anteriores, la debida a la repulsión entre los pares de electrones libres. Por ello, la geometría de cada molécula es:



b) Una molécula es polar si el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces es distinto de cero. En la molécula BCl_3 en la que los enlaces B — Cl son polares, ambos átomos poseen electronegatividades muy distintas, la simetría de la geometría molecular indica que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces es cero, por lo que la molécula es apolar.

La molécula PH_3 , a pesar de que los enlaces H — P no son polares, el H y P presentan la misma electronegatividad, el par de electrones libres es el que proporciona cierto valor al momento dipolar de la molécula.

En la molécula H_2S , debido a la pequeña diferencia de electronegatividad entre los átomos de H y S, sus enlaces poseen cierta polaridad dirigida hacia el azufre, por lo que, el momento dipolar resultante, reforzado por los pares de electrones no compartidos, hacen que la molécula sea polar.

c) El cloro es el elemento que produce la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . La razón se encuentra en que mientras más positivo o menos negativo es el potencial estándar de reducción de un par, mayor es la fuerza oxidante de la especie oxidada, y como de los pares propuesto es el del par Cl_2/Cl^- el más positivo, es el cloro el que produce la oxidación.

CUESTIÓN 3.- Un compuesto orgánico tiene la siguiente composición centesimal: C (68,18 %), H (13,64 %) y O (18,18 %). Si se sabe que 2 gramos de este compuesto ocupan un volumen de 1,44 L a 500 °C y 1 atm de presión.

- a) Determina su fórmula molecular.

b) Si dicho compuesto presenta un carbono quiral indica su fórmula desarrollada y nómbralo.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) En 100 g de compuesto existirán 68,18 g de C, 13,64 g de H y 18,18 g de O, siendo los moles de cada uno de ellos, que han de ser, si son números enteros los subíndices de cada átomo en la fórmula del compuesto son:

$$n(\text{C}) = \frac{68,18 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,68 \text{ moles}; \quad n(\text{H}) = \frac{13,64 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13,64 \text{ moles};$$

$$n(\text{O}) = \frac{18,18 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,136 \text{ moles};$$

y por ser los moles decimales se dividen por el menor de ellos para convertirlos en enteros, y si continúan siendo decimales se multiplican por un entero para conseguir que se transformen en enteros: C: $\frac{5,68}{1,136} = 5$; H: $\frac{13,64}{1,136} = 12$; O: $\frac{1,136}{1,136} = 1$, por lo que la fórmula empírica del compuesto es $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

Si se conoce que 2 g del compuesto ocupan un volumen de 1,44 L a 1 atm y 500 °C, despejando la masa molar del compuesto de la ecuación de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$$P \cdot V = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{2 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 773 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 1,44 \text{ L}} = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

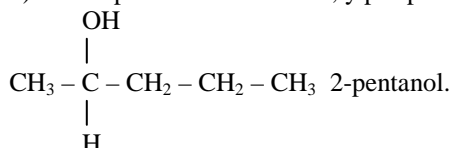
La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})_n$, y su masa molar es n veces mayor, es decir: $M[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})$.

Como la masa molar de la fórmula empírica es $M(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}) = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})_n] = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})_n]}{M(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})} = \frac{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, que corresponde a un hidrocarburo saturado oxigenado, concretamente $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

b) El compuesto es un alcohol, y por presentar un carbono quiral, su fórmula desarrollada es:



Resultado: a) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

PROBLEMA 2.- Dada una disolución acuosa de ácido acético (CH_3COOH) 2 M a 25 °C:

a) Escribe el equilibrio de disociación de dicho ácido y calcula el grado de ionización.

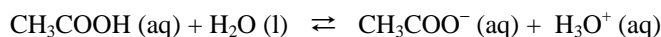
b) Calcula el pH.

DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

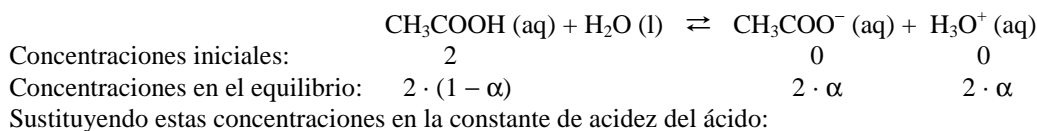
Solución:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) El equilibrio de disociación del ácido acético en disolución acuosa es:



Si α es el grado de disociación, en tanto por uno, de moles disociados, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{2^2 \cdot \alpha^2}{2 \cdot (1-\alpha)} \Rightarrow 2 \cdot \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que}$$

resuelta da para α el valor válido: $\alpha = 0,00299 \approx 0,003 = 3 \cdot 10^{-3}$, que en tanto por ciento es $\alpha = 0,3 \%$.

Con más facilidad se llega al mismo resultado, despreciando α frente a 1 en el denominador de la expresión anterior y operando.

b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ : $[H_3O^+] = 2 \cdot \alpha = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3}$ M, siendo el pH de la disolución:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 6 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,78 = 2,22.$$

Resultado: a) $\alpha = 3 \cdot 10^{-3} = 30,3 \%$; b) pH = 2,22.

PROPUESTA II

CUESTIÓN 1.- Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- Indica cuál o cuáles de las siguientes especies químicas presenta un enlace iónico: ácido clorhídrico; bromuro de rubidio; tetracloruro de carbono.
- En la reacción que se indica predí de forma razonada si el proceso que se produce es espontáneo o no: $CaO(s) + 3 C(s) \rightarrow CaC_2(s) + CO(g)$ $\Delta H^0 = 462 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Indica el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de cloruro amónico, NH_4Cl .
- Escribe el equilibrio de solubilidad de la cal húmeda, hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$, y expresa la solubilidad en función de la constante de solubilidad K_{ps} .

DATOS: H (Z = 1); CL (Z = 17); C (Z = 6); Rb (Z = 37); Br (Z = 35).

Solución:

a) El enlace iónico se produce por la existencia de iones positivos y negativos, los cuáles se producen por una transferencia de electrones para adquirir configuración electrónica estable de gas noble. Dependiendo de su estructura electrónica externa, cada átomo cede o acepta un determinado número de electrones para así adquirir una cierta carga positiva o negativa, y como consecuencia de ello, las fuerzas electrostáticas que aparecen, agrupan los iones de un signo alrededor de los de signo contrario, es decir, se produce el enlace iónico.

Lo expuesto se produce en el compuesto $RbBr$, en el que el átomo de rubidio, Rb , cede al átomo de bromo, Br , un electrón adquiriendo el primero carga positiva y el segundo carga negativa, y entre ellos aparecen las fuerzas electrostáticas para formar el compuesto iónico.

b) Un proceso es espontáneo cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, un análisis de esta expresión puede determinar el conocer si el proceso es o no espontáneo. En efecto, el proceso provoca un incremento del desorden molecular, lo que se traduce en una variación de entropía positiva, es decir, $\Delta S > 0$, luego si ΔH y ΔS son positivos, solo si el producto $T \cdot \Delta S$, es superior al valor de ΔH , hace que $\Delta G < 0$, es decir, si $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$ el proceso es espontáneo, mientras que en el caso contrario no es espontáneo.

c) La sal NH_4Cl en disolución acuosa se encuentra totalmente disociada, y sólo el catión NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 , sufre hidrólisis, pues el anión Cl^- , base conjugada del ácido muy fuerte HCl , es extremadamente débil y no se hidroliza.

El equilibrio de hidrólisis del catión es: $NH_4^+(ac) + H_2O \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$, en el que se produce el ión oxonio, que es el responsable de proporcionar a la disolución un carácter ácido.

d) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 OH^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal es S moles $\cdot L^{-1}$, la solubilidad de los iones Ca^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$. Luego, sustituyendo en el

producto de solubilidad: $K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, y despejando S se tiene: $S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$.

CUESTIÓN 2.- Responde razonando la respuesta a las siguientes cuestiones:

- La reacción entre el cloro y el hidrógeno para dar ácido clorhídrico sigue una cinética de primer orden con respecto al cloro y también con respecto al hidrógeno. Escribe la reacción ajustada y la ecuación de velocidad de la misma. ¿Al disminuir la concentración de los reactivos la velocidad ¿aumenta o disminuye?
- ¿Por qué el agua es un líquido en condiciones estándar y el sulfuro de hidrógeno es un gas? Explícalo en función de las fuerzas intermoleculares.
- El disulfuro de carbono es un compuesto que se emplea fundamentalmente como disolvente ya que a temperatura ambiente es un líquido. Para prepararlo se calienta azufre sobre carbón a 630 °C mediante la siguiente reacción: $2 S (g) + C (s) \rightleftharpoons CS_2 (g)$. Escribe las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- Si se tiene el siguiente equilibrio: $2 NO_2 (g) \rightleftharpoons N_2O_4 (g)$ y se sabe que $K_p = 0,15$ a 25 °C, ¿en qué sentido evolucionará, hasta alcanzar el equilibrio, una mezcla de los dos gases cuya presión parcial es de 1 atm para cada uno?

Solución:

a) La reacción entre el cloro y el hidrógeno es: $Cl_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow 2 HCl (g)$

La ecuación de la velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad y de las concentraciones de los reactivos, los cuáles se encuentran elevados a un coeficiente que coincide con el orden de reacción de los mismos. Como el orden de reacción respecto de cada reactivo es 1, la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [Cl_2] \cdot [H_2]$.

Si se produce una disminución de la concentración de los reactivos disminuye la velocidad de reacción, pues al descender el número de partículas reaccionantes por unidad de volumen, descende el número de colisiones efectivas entre las partículas reaccionantes, condición fundamental para que los reactivos reaccionen.

b) En las moléculas de agua los enlace H — O se encuentran muy polarizados, y entre el átomo de H con carga parcial positiva de una molécula, y el átomo de O con carga parcial negativa de otra, se produce una atracción electrostática dipolo-dipolo que es lo que constituye un enlace de hidrógeno. Este enlace de hidrógeno es mucho más fuerte que las atracciones dipolo-dipolo normales entre moléculas covalentes polares, como las que aparecen entre las moléculas de H_2S , por lo que, sus puntos de fusión y ebullición son mucho más elevados, y ello es la razón de que el agua sea líquido a temperatura estándar y el sulfuro de hidrogeno sea gas.

c) Por ser un equilibrio heterogéneo, en las constantes de equilibrio solo intervienen los gases, siendo sus expresiones: $K_c = \frac{[CS_2]}{[S]^2}$ y $K_p = \frac{P_{CS_2}}{P_S^2}$.

d) Si la presión parcial de los gases es 1 atm para cada uno, es obvio que el valor de K_p , cociente entre 1 y uno al cuadrado, es 1, superior al valor de 0,15 de la constante de equilibrio, lo que indica que la mezcla no se encuentra en equilibrio, por lo que para alcanzarlo ha de aumentar la presión parcial del $NO_2 (g)$ y disminuir la del $N_2O_4 (g)$, es decir, el equilibrio se produce cuando el proceso se desplaza hacia la izquierda. Es decir, $K_p' = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{1}{1^2} = 1$, y para que disminuya el valor de K_p' hasta 0,15, es necesario que el proceso se desplace hacia la izquierda, para así aumentar la presión parcial del $NO_2 (g)$ y disminuir la del $N_2O_4 (g)$.

PROBLEMA 1.- A 25 °C y 1 atm el $N_2O_4 (g)$ está disociado en un 20% según la reacción:

$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$. Determina:

- Las presiones parciales de los gases en el equilibrio.
- El valor de K_c y K_p .

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

Solución:

a) Llamando n_0 a los moles iniciales de N_2O_4 que se introducen en el reactor, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



siendo los moles totales en el equilibrio $n_t = n_0 - 0,2 \cdot n_0 + 0,4 \cdot n_0 = n_0 + 0,2 \cdot n_0 = n_0 \cdot (1 + 0,2)$.

Para determinar el valor de la constante de equilibrio K_p , hay que calcular primero las fracciones molares de los gases y a partir de ellas las presiones parciales, que llevadas a la constante permite obtener su valor.

Las fracciones molares son:

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n_0 \cdot (1 - 0,2)}{n_0 \cdot (1 + 0,2)} = \frac{0,8}{1,2} = 0,67; \quad \chi_{NO_2} = \frac{0,4 \cdot n_0}{n_0 \cdot (1 + 0,2)} = \frac{0,4}{1,2} = 0,33$$

y las correspondientes presiones parciales:

$$P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P_{eq} = 0,67 \cdot 1 \text{ atm} = 0,67 \text{ atm}; \quad P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P_{eq} = 0,33 \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}.$$

b) Llevando las presiones parciales anteriores a la constante de equilibrio, K_p , resulta para ésta el

$$\text{valor: } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{0,33^2}{0,67} = 0,16.$$

Como las constantes K_p y K_c se encuentran relacionadas por la expresión: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, y $\Delta n = \text{suma de moles de productos} - \text{suma de moles de reactivos} = 2 - 1 = 1$, sustituyendo valores y operando sale para K_c el valor: $K_c = 0,16 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})^{-1} = 6,55 \cdot 10^{-3}$.

Resultado: a) $P_p(N_2O_4) = 0,67 \text{ atm}$; $P_p(NO_2) = 0,33 \text{ atm}$; b) $K_p = 0,16$; $K_c = 6,55 \cdot 10^{-3}$.