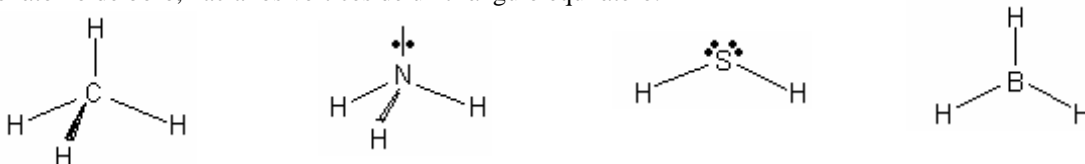


CUESTIÓN 2.- Dadas las siguientes moléculas: CH₄, NH₃, SH₂, BH₃.

- Justifica sus geometrías moleculares en función de la hibridación del átomo central.**
- Razona qué moléculas serán polares y cuáles apolares**
- ¿De qué tipo serán las fuerzas intermoleculares en el CH₄?**
- Indica, razonadamente, por qué el NH₃ es el compuesto que tiene mayor temperatura de ebullición.**

Solución:

a) Los átomos de C, N y S combinan sus orbitales ns y np para producir 4 orbitales híbridos sp³, de la misma energía y dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, situándose el átomo central, C, N y S en el centro geométrico del tetraedro, y en sus cuatro, tres y dos vértices, respectivamente, se sitúan los correspondientes átomos de hidrógenos. Por ello, la geometría de la molécula CH₄, en la que el átomo de carbono carece de pares de electrones libres, es tetraédrica, mientras que las moléculas NH₃ y H₂S en las que los átomos de N y S poseen uno y dos pares de electrones libres, respectivamente, las fuerzas repulsivas entre los pares de electrones libres y compartidos hacen que se distorsione la geometría de las moléculas, y por ello, la geometría del NH₃ es piramidal trigonal por soportar el orbital híbrido situado sobre el N el par de electrones libres, y la del H₂S es angular por contener el átomo de azufre dos pares de electrones no compartidos. La molécula BH₃ es plana triangular por combinarse los orbitales 2s y 2p del átomo de boro para producir tres orbitales híbridos sp², de la misma energía y dirigidos en el plano, desde el átomo de boro, hacia los vértices de un triángulo equilátero.



b) Las moléculas CH₄ y BH₃, en las que apenas hay diferencia de electronegatividad entre sus átomos, son apolares debido a ello y a la simetría de sus geometrías, pues estas son las causas de que sea cero el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces.

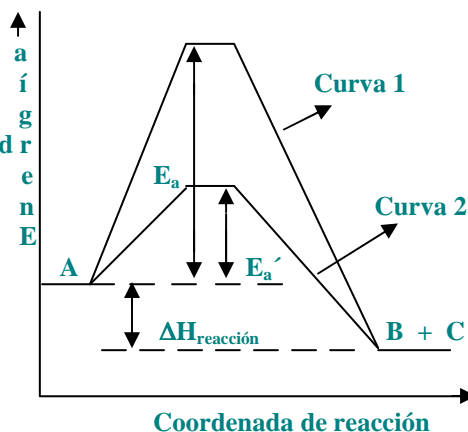
Las moléculas NH₃ y H₂S son polares debido a la contribución que los pares de electrones libres hacen sobre el momento dipolar resultante, además de la aportación debida a sus respectivas geometrías. Es decir, las moléculas tienen momento dipolar resultante (suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces y de los pares de electrones libres) distinto de cero.

c) Las moléculas CH₄, apolares, se unen entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals.

d) La razón por la que el NH₃ tiene una temperatura de ebullición tan elevada, se debe a que sus moléculas se unen unas a otras por medio de enlaces de hidrógeno. La razón de estos enlaces se encuentra en que los átomos de hidrógeno se unen a un átomo de nitrógeno de pequeño radio y muy electronegativo, lo que provoca la polaridad de los enlaces N^{δ-} - H^{δ+}. Por ser estos enlaces de hidrógeno mucho más fuertes que las fuerzas de Van der Waals que unen a las otras moléculas, el NH₃ posee un punto de ebullición superior a las otras moléculas.

CUESTIÓN 3.- Considerando el siguiente diagrama de energía para la reacción A → B + C, contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre la curva 1 y la 2?**
- ¿Para cuál de las dos curvas la reacción transcurre a mayor velocidad?**
- ¿Qué le sucederá a las constantes de velocidad de reacción si se aumenta la temperatura?**
- ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?**



Solución:

a) La presencia de un catalizador disminuye la energía de activación de una reacción química, lo que provoca un aumento de su velocidad de reacción y se completa, por ello, en menos tiempo. Esa es la causa por la que la curva 1 tiene una mayor energía de activación que la 2.

b) Para la curva 2, con menor energía de activación, los choques efectivos para que se produzca son más numerosos y la reacción transcurre a mayor velocidad.

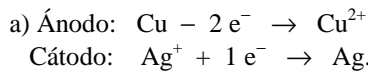
c) De la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, se deduce que si se incrementa la temperatura, el exponente, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, aumenta, la potencia, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, también aumenta y, por ello, el valor de las constantes de velocidad, k, aumentan.

d) Por transcurrir la reacción con desprendimiento de energía es exotérmica. Ello se debe a que $\Delta H_r = E_a - E_a' < 0$ por ser E_a' de mayor valor que E_a .

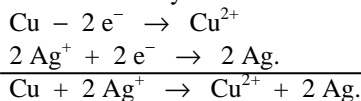
CUESTIÓN 4.- En una pila electroquímica, el ánodo está formado por una barra de cobre sumergida en una disolución acuosa de nitrato de cobre (II), mientras que el cátodo consiste en una lámina de plata sumergida en una disolución acuosa de nitrato de plata.

- Formula las semirreacciones del ánodo y del cátodo.**
- Formula la reacción global iónica y molecular de la pila.**
- Explica de forma justificada por qué se trata de una pila galvánica.**
- Indica razonadamente el signo de ΔG^0 para la reacción global.**

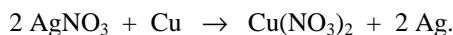
Solución:



b) Para igualar los electrones intercambiados se multiplica la semirreacción anódica por 2, se suman para eliminarlos y así se obtiene la reacción global iónica ajustada:



Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda ésta ajustada:



c) Por ser un dispositivo que genera una corriente eléctrica a partir de una reacción de oxidación-reducción espontánea.

d) La fuerza electromotriz de una pila viene dada por la expresión $E_r^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0$, y si el valor de E_r^0 es positivo la reacción es espontánea, lo que pone de manifiesto que $\Delta G^0 < 0$, condición de espontaneidad de una reacción química. Si por el contrario E_r^0 es negativo la reacción no es espontánea y, por ello, $\Delta G^0 > 0$.

$E_r^0 = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V}$, lo que pone de manifiesto que $\Delta G^0 < 0$, es decir, es negativo y la reacción es espontánea.

CUESTIÓN 5.- Para el siguiente compuesto: $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$



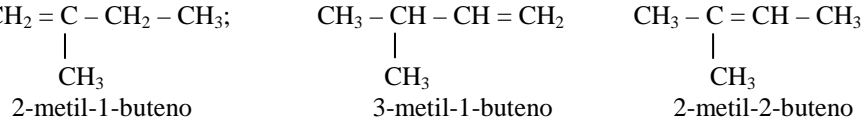
- Indica su nombre sistemático.**
- Escribe su reacción con yoduro de hidrógeno e indica el nombre del producto mayoritario.**
- Formula y nombra los isómeros de posición del compuesto del enunciado.**

Solución:

a) 2-metil-2-buteno.

b) $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, 2,2-metilyodobutano.

c) Isómeros de posición son compuestos orgánicos cuyo grupo funcional ocupa distinta posición en la molécula. Al ser el grupo funcional del compuesto propuesto un doble enlace, los isómeros de posición son:



OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Para la reacción de hidrogenación del eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), determina:

a) La entalpía de reacción a 298 K.

b) El cambio de energía de Gibbs de reacción a 298 K.

c) El cambio de entropía de reacción a 298 K.

d) El intervalo de temperatura para el que dicha reacción no es espontánea.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 52,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 68,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -32,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción de hidrogenación del eteno es: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, y su variación de entalpía se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, en la que al sustituir valores y operar: $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_6(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_4(\text{g}) = (-84,7 - 52,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Del mismo modo y con la misma expresión, sustituyendo la entalpía por la energía libre, se obtiene su variación: $\Delta G^\circ = \sum n \cdot \Delta G_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta G_f^\circ \text{ reactivos}$, y sustituyendo valores y operando: $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_6(\text{g}) - \Delta G_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_4(\text{g}) = (-32,9 - 68,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) De la expresión $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, despejando la variación de entropía, sustituyendo las variables por sus valores y operando, sale para ΔS° el valor:

$$\Delta S^\circ = \frac{-\Delta G^\circ + \Delta H_r^\circ}{T} = \frac{[101 - 137] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -121 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ que por ser negativo}$$

pone de manifiesto que en la reacción se ha producido un incremento del orden del sistema, lo cual es cierto por pasarse de dos sustancias gaseosas (reactivos) a sólo una (producto).

d) Despejando la temperatura de la expresión $\Delta G^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, haciendo la variación de energía libre de Gibbs cero, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se tiene:

$$T = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-121 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1132,23 \text{ K}, \text{ que es la temperatura de equilibrio}$$

de la reacción, $\Delta G^\circ = 0$, por lo que la misma no será espontánea a temperaturas superiores a la obtenida, pues para ellas se cumple que $\Delta G^\circ > 0$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G^\circ = -101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $\Delta S^\circ = -121 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $T > 1132,23 \text{ K}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- El ácido clorhídrico se obtiene industrialmente calentando cloruro de sodio con ácido sulfúrico concentrado.

a) Formula y ajusta la reacción que tiene lugar.

b) ¿Cuántos kg de ácido sulfúrico de una concentración del 90 % en peso se necesitaría para producir 100 kg de ácido clorhídrico al 35 % en peso?

c) ¿Cuántos kg de cloruro de sodio se emplean por cada tonelada de sulfato de sodio obtenido como subproducto?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La reacción química ajustada es: $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$.

b) Para determinar la masa de H_2SO_4 puro necesario, hay que calcular los gramos de HCl puro de la disolución de HCl del 42 % en masa que se producen:

$$100 \text{ kg disolución HCl} \cdot \frac{1000 \text{ g disolución HCl}}{1 \text{ kg disolución HCl}} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución HCl}} = 35.000 \text{ g HCl}$$

Multiplicando estos gramos de HCl por la relación mol–gramos de HCl, por la relación molar de la sustancia a determinar (H_2SO_4)–sustancia conocida (HCl) (1 a 2) y por la relación gramos (H_2SO_4)–mol (H_2SO_4), se determinan los gramos de ácido sulfúrico puro necesarios; y para calcular los gramos de disolución del 90 % de este ácido, hay que multiplicar también por la relación 100 g de disolución–90 g de H_2SO_4 :

$$3,5 \cdot 10^4 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g dis. H}_2\text{SO}_4}{90 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg dis}}{1.000 \text{ g dis}} = 52,21 \text{ kg.}$$

c) Los gramos de NaCl se calculan multiplicando una Tm de Na_2SO_4 que se obtiene por los factores de conversión gramos-Tm, mol Na_2SO_4 –gramos Na_2SO_4 , por la relación molar de la ecuación estequiométrica NaCl– Na_2SO_4 (2 a 1) y por los factores de conversión gramos NaCl–mol NaCl y kg NaCl – gramo NaCl :

$$1 \text{ Tm Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{10^6 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ Tm Na}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ moles NaCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} \cdot \frac{1 \text{ kg NaCl}}{10^3 \text{ g NaCl}} = 823,94 \text{ kg}$$

Resultado: a) 52,21 kg H_2SO_4 ; b) 823,94 kg NaCl.