

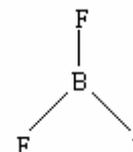
BLOQUE PRIMERO.-

CUESTIÓN 2.- Desarrolla la geometría de las moléculas BF₃, NH₃ y CH₄. Comenta las diferencias, si las hay, justificando las afirmaciones.

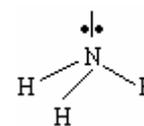
Solución:

Las configuraciones de la capa de valencia de los átomos centrales de las moléculas, B, N y C son: B (Z = 5): 2s² 2p¹; N (Z = 7): 2s² 2p³; C (Z = 6): 2s² 2p², pudiéndose observar que el átomo de B presenta covalencia 3, el de N covalencia 3 y el de C covalencia 4, después de promocionar de 2s a 2p un electrón, siendo la covalencia el número de electrones disponibles, en cada átomo, para formar un enlace covalente con otro átomo, compartiendo entre ambos el par de electrones implicados.

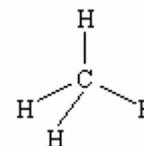
Del análisis anterior se deduce que el átomo de B no posee ningún par de electrones libres, y del método de RPENV se desprende que la orientación de los pares de electrones compartidos, para conseguir la menor repulsión electrostática entre ellos, es la que proporciona a la molécula la geometría triangular plana, con el átomo de B en el centro del triángulo y los átomos de F en los vértices del mismo.



El átomo de N posee un par de electrones no compartidos o libres, y la orientación de los pares de electrones enlazantes y libres, para conseguir la menor repulsión electrostática entre ellos, es la que proporciona a la molécula la geometría piramidal trigonal, con el átomo de N en el vértice superior de la pirámide con su par de electrones libre, y en los vértices de la base los tres átomos de H.



Para la molécula CH₄, en la que el átomo de C no posee ningún par de electrones libres, la geometría de la molécula, según la orientación adoptada por los pares de electrones enlazantes, es la tetraédrica, con el átomo de C en el centro del tetraedro y en sus vértices los 4 átomos de H.



De las geometrías se deduce que las moléculas BF₃ y CH₄ son apolares, pues el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces se anulan, mientras que la molécula NH₃ es polar por la razón contraria, es decir, el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces, junto al par de electrones libres, no se anulan sino que adquiere valor positivo.

Al mismo resultado se llega utilizando la hibridación de orbitales en vez del método de RPENV, o a partir de las estructuras de Lewis.

CUESTIÓN 4.- La energía de activación para la reacción $A + B \rightarrow C + D$ es de 35 kJ · mol⁻¹. Para la reacción inversa la energía de activación es de 50 kJ · mol⁻¹. Justifica si la reacción es exotérmica o endotérmica.

Solución:

La entalpía de una reacción se determina por la diferencia entre las energías de activación directa e inversa, es decir, $\Delta H = E_{a \text{ directa}} - E_{a \text{ inversa}} = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que por ser negativo indica que el calor es desprendido y la reacción, por ello, es exotérmica.

CUESTIÓN 5.- Dada la reacción química: $a A + b B \rightarrow c C + d D$, presenta una expresión para su ecuación de velocidad y define los ordenes de reacción total y parcial.

Solución:

La expresión de la velocidad de una reacción química es el producto de la constante cinética, k, y las concentraciones de los reactivos elevadas cada una a un exponente que se obtiene experimentalmente. Suponiendo que los exponentes obtenidos son x para el reactivo A y y para el reactivo B, la expresión de la velocidad de la reacción es: $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$

Orden total de una reacción química es la suma de los exponentes a los que aparecen elevadas las concentraciones de los reactivos, x + y.

Orden parcial respecto de un reactivo es el exponente al que aparece elevada su concentración, x para el reactivo A e y para el B.

BLOQUE SEGUNDO.-

CUESTIÓN 7.- Dada la reacción química en equilibrio $a A (g) + b B (g) \rightleftharpoons c C (g)$ desarrolla una expresión que relacione la constante de equilibrio en función de las concentraciones, K_c , con la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_p . Razona sobre la evolución del equilibrio al aumentar la presión si a, b y c valen, respectivamente, 1, 2 y 3. ¿Y si aumenta la concentración de B?

Solución:

Para el equilibrio general: $a A (g) + b B (g) \rightleftharpoons c C (g)$, las constantes de equilibrio son:

$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{o} \quad K_p = \frac{P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Si los gases tienen un comportamiento ideal, la presión parcial, de cada uno de ellos en el equilibrio, se obtiene despejándola de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V}; \quad P_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V}; \quad P_C = \frac{n_C \cdot R \cdot T}{V}; \quad \text{y como: } \frac{n_A}{V} = [A]; \quad \frac{n_B}{V} = [B]; \quad \frac{n_C}{V} = [C]$$

sustituyendo en las presiones parciales anteriores se tiene:

$P_A = [A] \cdot R \cdot T$; $P_B = [B] \cdot R \cdot T$; $P_C = [C] \cdot R \cdot T$; y despejando ahora las concentraciones y sustituyéndolas en la constante de equilibrio K_c y operando resulta:

$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{R \cdot T}\right)^c}{\left(\frac{P_A}{R \cdot T}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{R \cdot T}\right)^b} = \frac{P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot \frac{\left(\frac{1}{R \cdot T}\right)^c}{\left(\frac{1}{R \cdot T}\right)^a \cdot \left(\frac{1}{R \cdot T}\right)^b} = K_p \cdot (R \cdot T)^{-(c-a-b)}$$

que es la relación entre las constantes de equilibrio en función de las concentraciones y presiones parciales, es decir, $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$ o $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en la ecuación química ajustada.

Si los coeficientes son $a = 1$, $b = 2$ y $c = 3$, la suma de los coeficientes de reactivos es igual al coeficiente del producto, por lo que, toda variación de la presión no afecta, para nada, al equilibrio.

Si se incrementa la concentración del reactivo B, el sistema lo contrarresta, según el principio de Le Chatelier, consumiendo algo de B y de A para producir más C hasta alcanzar un nuevo equilibrio, lo que indica que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

CUESTIÓN 8.- Enuncia los postulados de Bohr y explica la diferencia fundamental entre este modelo y el de Rutherford.

Solución:

Los postulados de Bohr son tres:

1º.- El electrón gira alrededor del núcleo describiendo determinadas orbitas circulares (orbitas estacionarias) sin emitir energía en forma de radiación.

2º.- Las orbitas posibles son aquellas en las que se cumple que el electrón tiene un momento angular múltiplo entero de $\frac{h}{2 \cdot \pi}$.

3º.- La energía que se desprende cuando el electrón cae desde una orbita a otra de menor energía (más próxima al núcleo), se emite en forma de fotón cuya frecuencia viene dada por la expresión: $\Delta E = E_{\text{caída}} - E_{\text{llegada}} = h \cdot \nu$ ($E_{\text{caída}}$ es la orbita desde la que cae el electrón y E_{llegada} es la orbita a la que cae el electrón).

La diferencia fundamental con el modelo de Rutherford se encuentra en que en éste modelo, el electrón emite energía en forma de radiación al desplazarse alrededor del núcleo, lo que se traduce en un descenso de su velocidad y una disminución del radio de la orbita a recorrer, terminando el electrón precipitándose sobre el núcleo destruyendo el átomo.