

BLOQUE PRIMERO.-

CUESTIÓN 2.- Para la molécula NF_3 :

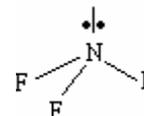
- Representa su estructura de Lewis.
- Predí la geometría de esta molécula según la Teoría de Respulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- Justifica si la molécula NF_3 es polar o apolar.

Solución:

a) El nitrógeno posee en su nivel de valencia 5 electrones, 2 apareados y 3 desapareados. Los tres electrones desapareados los emplean en unirse a tres átomos de flúor mediante enlace covalente, presentando la molécula tres pares de electrones compartidos y un par de electrones libres, por lo que la estructura de Lewis de la molécula es:



b) Según la teoría RPENV, los pares de electrones compartidos y libres, para disminuir sus interacciones electrostáticas, se alejan lo suficiente y se orientan en el espacio adoptando determinada geometría molecular. Para la molécula NF_3 , los pares de electrones enlazantes y libre se orientan hacia los vértices de un tetraedro regular, ubicándose el par de electrones libre en el vértice superior, algo más bajo el átomo de nitrógeno y en los vértices de la base los pares de electrones compartidos. La interacción del par de electrones libre deforma la geometría de la molécula a la de una pirámide trigonal.



c) La geometría de la molécula hace que sea polar, pues el momento dipolar resultante, suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces, es distinto de cero.

CUESTIÓN 4.- Discute el efecto de cuatro factores que afectan a la velocidad de una reacción química según la Teoría de Colisiones.

Solución:

Para que una reacción se produzca es necesario que las moléculas, átomos o iones reaccionantes que chocan, dispongan de la energía cinética suficiente para la ruptura y formación de nuevos enlaces y que dichos choques se produzcan en la orientación debida.

Los cuatro factores que influyen sobre la velocidad de reacción son:

1º.- La temperatura. La ecuación de Arrhenius pone de relieve la influencia que la temperatura ejerce sobre la constante de velocidad, k , y por tanto, de la velocidad de reacción. En efecto, la expresión de la constante de velocidad es $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y se comprueba que si se aumenta la temperatura, aumenta el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, aumenta la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ y en consecuencia experimenta un aumento k , que debido a su relación con v , provoca un incremento de su valor.

Una disminución de la temperatura provoca el efecto contrario tanto en k como en v , es decir, k disminuye al disminuir los factores $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ y $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y en consecuencia, v también disminuye.

Otra forma de considerar el incremento de velocidad, es el aumento de energía cinética que adquieren las partículas reaccionantes, lo que se traduce en un aumento del número de choques eficaces y, en consecuencia, un incremento de la velocidad de reacción.

2º.- El empleo de catalizadores positivos. Un catalizador es una sustancia que sin ser consumida en la reacción, actúa sobre ésta aumenta su velocidad. En efecto, el catalizador disminuye la energía de activación, energía que deben adquirir las partículas de reactivos para que los choques sean eficaces y se produzca la reacción, y como se desprende de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, si disminuye E_a ,

aumenta el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, aumenta la potencia, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ y, en consecuencia, aumenta la velocidad de reacción.

3°.- La concentración de los reactivos. Para una reacción cuya expresión de velocidad responde a la ecuación general $v = k \cdot [X]^a \cdot [Y]^b$, se comprueba fácilmente que un aumento de la concentración de uno o todos los reactivos, provoca un aumento de la velocidad de reacción, pues al aumentar el número de partículas se producen más choques eficaces entre ellas y, por ello, un incremento de la velocidad de reacción.

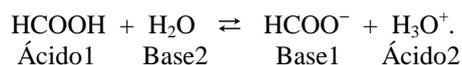
4°.- Estado físico y división de los sólidos. Toda reacción se produce en la superficie de contacto entre los reactivos, encontrándose favorecida la reacción entre gases, líquidos o disoluciones, y para el estado sólido, un aumento de su superficie de contacto proporciona una mayor probabilidad de colisión entre las partículas reaccionantes, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 5.- De los ácidos débiles HCOOH y CH₃COOH, el primero es más fuerte que el segundo.

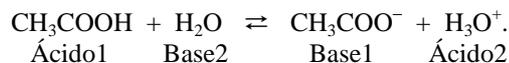
- Escribe sus reacciones de disociación en agua, especificando cuáles son sus bases conjugadas.**
- Indica, razonadamente, cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte.**

Solución:

a) Las reacciones de disociación son:



La base conjugada del ácido fórmico, HCOOH, es el anión formiato, HCOO⁻.



La base conjugada del ácido acético, CH₃COOH, es el anión acetato, CH₃COO⁻.

b) Los ácidos y sus bases conjugadas poseen una constante ácida y básica, respectivamente, las cuales se encuentran relacionadas a través de la constante K_w, producto iónico del agua, siendo el valor de la constante básica de cada una de las bases conjugadas:

$$K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{y} \quad K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K'_a}, \quad \text{y como } K_a \text{ es mayor que } K'_a, \text{ es fácil deducir}$$

que K_b(HCOO⁻) es menor que K_b(CH₃COO⁻), por lo que la base conjugada HCOO⁻ es más débil que la CH₃COO⁻.

BLOQUE SEGUNDO.-

PROBLEMA 1.- Se preparan 100 mL de disolución acuosa de HNO₂ que contiene 1,2 g de este ácido. Calcula:

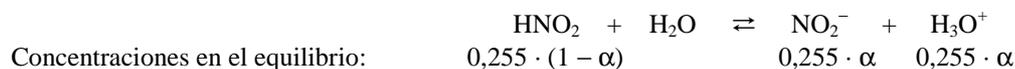
- El grado de disociación del ácido nitroso.**
- El pH de la disolución.**

DATOS: K_a(HNO₂) = 5 · 10⁻⁴ M; A_r(N) = 14 u; A_r(O) = 16 u; A_r(H) = 1 u.

Solución:

a) La concentración de la disolución del ácido es: $M = \frac{\text{moles}}{L} = \frac{\frac{1,2 \text{ g}}{47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,1 \text{ L}} = 0,255 \text{ M}$.

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio, siendo α el grado de disociación del ácido en disolución son:



y llevando estos valores a la constante ácida del HNO_2 , despreciando α en el denominados frente a 1 y operando sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow 5 \cdot 10^{-4} = \frac{0,255^2 \cdot \alpha^2}{0,255 \cdot (1-\alpha)} = \frac{0,255 \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-4}}{0,255}} = 4,43 \cdot 10^{-2},$$

que expresado en tanto por ciento es $\alpha = 4,43 \%$.

b) La concentración de iones hidronios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,255 \cdot 4,43 \cdot 10^{-2} = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, y el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,13 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 1,13 = 2 - 0,05 = 1,95$.

Resultado: a) $\alpha = 4,43 \%$; b) $\text{pH} = 1,95$.

PROBLEMA 3.- Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:



a) La energía que se desprende para producir 100 kg de cloruro de hidrógeno.

b) La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son 435 y 243 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

DATOS: $A_r (\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) Aplicando a los 100 kg de HCl los correspondientes factores de conversión y la relación moles HCl- ΔH , se obtiene el valor de la energía que se desprende:

$$100 \text{ kg HCl} \cdot \frac{1000 \text{ g HCl}}{1 \text{ kg HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{-184,4 \text{ kJ}}{2 \text{ moles HCl}} = -252.602,74 \text{ kJ, indicando el signo -}$$

que la energía es desprendida.

b) La entalpía de la reacción puede obtenerse a partir de las entalpías de los enlaces formados y rotos, y de la expresión que resulta se determina la entalpía del enlace H - Cl.

$\Delta H_r = \sum a \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum b \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}} = \Delta H_{\text{H-H}} + \Delta H_{\text{Cl-Cl}} - 2 \cdot \Delta H_{\text{H-Cl}}$ y al sustituir valores, despejar $\Delta H_{\text{H-Cl}}$ y operar, sale de valor: $-184,4 \text{ kJ} = (435 + 243) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot \Delta H_{\text{H-Cl}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{H-Cl}} = \frac{(678+184,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 431,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) $\Delta H = -252.602,74 \text{ kJ}$; b) $\Delta H_{\text{H-Cl}} = 431,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.