

CUESTIÓN 1.- Dadas las siguientes moléculas: BeCl_2 , Cl_2CO , NH_3 y CH_4 .

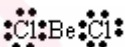
- Escribe las estructuras de Lewis.**
- Determina sus geometrías (puede emplear la TRPEV o de hibridación).**
- Razona si alguna de las moléculas puede formar enlaces de hidrógeno.**
- Justifica si las moléculas BeCl_2 y NH_3 son polares o no polares.**

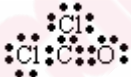
DATOS: $Z(\text{Be}) = 4$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{H}) = 1$.

Solución:

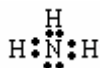
Las configuraciones electrónicas de la capa de valencia de los elementos que forman las sustancias que se proponen son: Be, $2s^2$; Cl, $3s^2 3p^5$; O, $2s^2 2p^4$; C, $2s^2 2p^2$; N, $2s^2 2p^3$; H, $1s^1$. Estas configuraciones son fundamentales para escribir la estructura de Lewis de las moléculas solicitadas, pues pone de manifiesto el número de pares de electrones que cada átomo comparte para formar los correspondientes enlaces covalentes.

Los átomos de berilio y carbono, promocionan un electrón desde el orbital 2s al 2p para adquirir covalencia 2 y 4 (2 y 4 electrones desapareados) respectivamente, y formar 2 y 4 enlaces covalentes, con los átomos a los que se unen.

a) La estructura de Lewis para la molécula BeCl_2 con 2 enlaces covalentes es: 

En la molécula Cl_2CO , el carbono se une por enlace covalente simple a los dos átomos de cloro, y por enlace covalente doble al oxígeno, siendo su estructura de Lewis: 

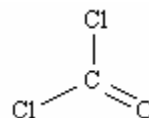
La molécula de NH_3 , con tres enlaces covalentes nitrógeno hidrógeno y un par de electrones libres, tiene como estructura de Lewis:



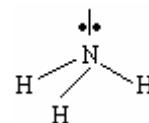
Para la molécula CH_4 con cuatro enlaces covalentes carbono hidrógeno, su estructura de Lewis es: 

b) Los orbitales 2s y 2p del berilio con dos electrones desapareados, se combinan para producir dos orbitales híbridos sp equivalentes y lineales, a los que se unen los átomos de cloro. La molécula es, por tanto, lineal: $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$.

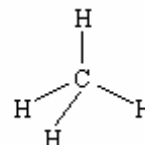
El carbono forma tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes, situados en un mismo plano y dirigidos a los vértices de un triángulo equilátero, a los que se unen los átomos de cloro y oxígeno, éste último mediante un doble enlace. La molécula posee una geometría plana triangular:



En el amoníaco el nitrógeno presenta hibridación sp^3 , siendo la geometría de la molécula piramidal trigonal, pues el par de electrones no compartido del nitrógeno, hace que sea esta la geometría con menos repulsión entre los pares de electrones compartidos y libres:



En la molécula CH_4 el átomo decarbono utiliza cuatro orbitales híbridos sp^3 , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Al no tener el átomo de carbono pares de electrones libres, los átomos de hidrógeno se ubican en los vértices del tetraedro, siendo la geometría de la molécula tetraédrica.



c) De las moléculas propuestas, sólo el amoníaco puede formar enlaces de hidrógeno, pues el hidrógeno, al unirse a un átomo de pequeño radio atómico y muy electronegativo, soporta una carga parcial positiva que es atraída electrostáticamente, por el par de electrones y carga parcial negativa del nitrógeno de otra molécula vecina.

d) La molécula BeCl_2 tiene los enlaces polarizados debido a la gran diferencia de electronegatividad de los elementos, pero al ser los enlaces opuestos, la suma de los momentos dipolares de los enlaces es cero, y en consecuencia, la molécula es apolar.

En el amoníaco, su geometría hace que la suma de los momentos dipolares de los enlaces y par de electrones libres sea mayor de cero, por lo que la molécula es polar.

CUESTIÓN 2.- Justifica qué pH (ácido, básico o neutro) tienen las siguientes disoluciones acuosas:

- a) Nitrato de potasio.
- b) Acetato de sodio.
- c) Cloruro de amonio.
- d) Nitrito de sodio.

DATOS: $K_a(\text{HAc}) = 10^{-5}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 10^{-3}$.

Solución:

a) La disolución de nitrato de potasio tiene un pH neutro, pues el ácido conjugado K^+ , extremadamente débil, de la base muy fuerte KOH , y la base conjugada NO_3^- , excesivamente débil, del ácido muy fuerte HNO_3 , no sufren hidrólisis, y las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- , procedentes de la disociación del agua, son iguales a 10^{-7} , siendo el pH = 7 y la disolución neutra.

b) En la disolución de acetato de sodio, el catión Na^+ , ácido conjugado extraordinariamente débil, de la base muy fuerte NaOH , no sufre hidrólisis, mientras que la base conjugada CH_3COO^- , relativamente fuerte, del ácido débil CH_3COOH , sufre hidrólisis según el equilibrio:

$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$, produciéndose un incremento de la concentración de los iones OH^- , siendo la disolución básica, pH > 7.

c) En esta disolución, el anión Cl^- no sufre hidrólisis por ser una base conjugada excesivamente débil, mientras que el catión NH_4^+ , por ser un ácido conjugado relativamente fuerte, se hidroliza según el equilibrio:

$\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$, donde se aprecia un aumento de la concentración de iones H_3O^+ , por lo que la disolución es ácida, pH < 7.

d) En esta disolución es el anión NO_2^- el que experimenta hidrólisis según el equilibrio:

$\text{NO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HNO}_2 (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$, produciéndose un aumento de la concentración de iones OH^- , siendo la disolución básica, pH > 7.

CUESTIÓN 5.- Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, formulando los productos de reacción:

a) $\text{CH}_3\text{--CHOH--CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{calor} \rightarrow$ Se obtiene sólo propeno como único producto de eliminación.

b) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{--COOH} + \text{H}^+ \rightarrow$ Se obtiene acetato de propilo como producto de condensación o esterificación.

c) $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ Se obtiene 2-cloropenteno y 3-cloropenteno como productos de sustitución.

d) $\text{ClCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3 + \text{KOH (en etanol)} \rightarrow$ Se obtiene propanal como producto de adición.

Solución:

a) Verdadera. Al estar situado el grupo alcohol en el carbono central, sea cual sea el hidrógeno que se elimina de los carbonos extremos, el único producto que se obtiene es propeno ($\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$).

b) Verdadera. Es una reacción de condensación o esterificación, siendo el producto que se obtiene el acetato de propilo ($\text{CH}_3\text{--COO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$).

c) Falsa. La reacción no es de sustitución sino de adición. Los productos que se obtienen son el 2-cloropentano ($\text{CH}_3\text{--CHCl--CH}_2\text{--CH}_3$) y 3-cloropentano ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHCl--CH}_3$).

d) Falsa. Se trata de una reacción de sustitución, obteniéndose como producto de sustitución el 1-propanol ($\text{CH}_2\text{OH--CH}_2\text{--CH}_3$).

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Dada una disolución acuosa 0,0025 M de ácido fluorhídrico, calcula:

- a) Las concentraciones en el equilibrio de HF, F⁻ y H⁺.
- b) El pH de la disolución y el grado de disociación.

DATOS: K_a = 6,66 · 10⁻⁴.

Solución:

a) Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

Concentración en el equilibrio: 0,0025 - x x x

y sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 6,66 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,0025 - x}$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado, sale

para x el valor: x = 0,001 M, siendo las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio:

[HF] = 0,0025 M - 0,001 M = 0,0015 M; [F⁻] = [H₃O⁺] = 0,001 M.

b) El pH de la disolución es el menos logaritmo de la concentración de iones H₃O⁺, siendo su valor: pH = -log H₃O⁺ = -log 0,001 = 3.

El grado de disociación, expresado en tanto por ciento, es el cociente entre la concentración de HF disociada e inicial multiplicada por 100: $\alpha = \frac{x}{0,0025} \cdot 100 = \frac{0,001}{0,0025} \cdot 100 = 40 \%$.

Resultado: a) [HF] = 0,0015 M; [F⁻] = [H₃O⁺] = 0,001 M; b) pH = 3; α = 40 %;

OPCIÓN B

BPROBLEMA 2.- Se introducen 2 moles de COBr₂ en un recipiente de 2 L y se calienta hasta 73 °C. El valor de la constante de equilibrio K_c a esa temperatura, para el equilibrio COBr₂ (g) ⇌ CO (g) + Br₂ (g) es 0,09. Calcula en dichas condiciones:

- a) El número de moles de las tres sustancias en el equilibrio.
- b) La presión total del sistema.
- c) El valor de la constante K_p.

DATO: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Llamando “x” a los moles de COBr₂ que se descomponen, los moles al inicio y en el equilibrio son:

	COBr_2 (g)	$\rightleftharpoons$	CO (g)	+	Br_2 (g)
Moles iniciales:	2		0		0
Moles en el equilibrio:	2 - x		x		x

Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$[\text{COBr}_2] = \frac{(2-x) \text{ moles}}{2 \text{ L}} = \frac{2-x}{2} \text{ M}; [\text{CO}] = [\text{Br}_2] = \frac{x \text{ moles}}{2 \text{ L}} = \frac{x}{2} \text{ M}.$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene el valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} \Rightarrow 0,09 = \frac{\frac{x}{2} \text{ M} \cdot \frac{x}{2} \text{ M}}{\frac{2-x}{2} \text{ M}} = \frac{x^2 \text{ M}}{2 \cdot (2-x)} \Rightarrow x^2 + 0,18 \cdot x - 0,36 = 0, \text{ que al resolverla da}$$

para x el valor: x = 0,517 moles, siendo los moles de cada uno de los gases en el equilibrio: COBr₂ = 2 - 0,517 = 1,483 moles; CO = 0,517 moles; Br₂ = 0,517 moles.

b) El número total de moles en el equilibrio es: $n = 1,483 + 0,517 + 0,517 = 2,517$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,517 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{\text{L}} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 346 \text{ K}}{2 \cancel{\text{L}}} = 35,7 \text{ atm.}$$

c) De la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c se obtiene el valor de la pedida:

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ y como $\Delta n = 2 - 1 = 1$, sustituyendo valores y operando:

$$K_p = 0,09 \cancel{\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{\text{L}} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 346 \text{ K})^1 = 2,55 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $\text{COBr}_2 = 1,483$ moles; $\text{CO} = \text{Br}_2 = 0,517$ moles; b) $P = 35,7$ atm; c) $K_p = 2,55$ atm.

Tu Prof te al Rescate