

CUESTIÓN 1.- Dadas las siguientes moléculas: PH_3 , H_2S , CH_3OH , BeI_2 .

- Escribe sus estructuras de Lewis.**
- Razona si forman o no enlaces de hidrógeno.**
- Deduce su geometría aplicando la teoría de hibridación.**
- Explica si estas moléculas son polares o apolares.**

Solución:

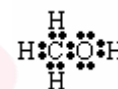
a) El fósforo con cinco electrones en su capa de valencia, $3s^2 3p^3$, forma 3 enlaces covalentes con los hidrógenos en la molécula PH_3 y queda con un par de electrones libres, siendo la estructura de Lewis de la molécula:



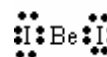
En la molécula H_2S el azufre posee seis electrones en su capa de valencia, $3s^2 3p^4$, formando dos enlaces covalentes con los hidrógenos y quedándose con un par de electrones libres, siendo la estructura electrónica de la molécula:



El carbono en la molécula de metanol, CH_3OH , con cuatro electrones en su capa de valencia, $2s^2 2p^2$, promociona un electrón del orbital atómico $2s$ al orbital atómico vacío $2p$, y forma cuatro enlaces covalentes con los tres átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno, que con los cinco electrones que le quedan en su capa de valencia, forma un enlace covalente con el átomo de hidrógeno y se queda con dos pares de electrones no compartidos. La estructura de Lewis de la molécula es:



El berilio en la molécula BeI_2 , con sus dos electrones en su capa de valencia, $2s^2$, forma dos enlaces covalentes con los átomos de yodo, los cuales, al compartir en el enlace uno de los electrones de su capa de valencia, queda con tres pares de electrones no compartidos, siendo la estructura de Lewis de la molécula:



b) De las moléculas propuestas sólo en el metanol, CH_3OH , un átomo de hidrógeno se une por enlace covalente con un átomo pequeño y muy electronegativo el de O. Ello provoca un desplazamiento del par de electrones del enlace hacia el átomo de oxígeno, apareciendo sobre éste una carga eléctrica parcial negativa y sobre el átomo de hidrógeno una carga eléctrica parcial positiva. La polaridad del enlace O – H hace que al aproximarse dos moléculas de metanol, lo hagan orientándose el polo positivo de una al polo negativo y pares de electrones no compartidos, del átomo de oxígeno, de la otra. La fuerza atractiva que aparece entre polos eléctricos opuestos es lo que constituyen el enlace por puente de hidrógeno.

c) Los átomos de P, S y C hibridan los orbitales atómicos ns y np , el carbono con promoción de uno de los electrones $2s$ al $2p$ vacío forma 4 orbitales híbridos sp^3 , dirigidos desde el átomo central, C, hacia los vértices de un tetraedro regular. Los átomos de P y S, sin promoción de electrones, forman también 4 orbitales híbridos sp^3 equivalentes y dirigidos, desde los átomos centrales de sus moléculas, P y S, hacia los vértices de un tetraedro regular. El átomo de Be promociona uno de los electrones del orbital atómico $2s$ a uno de los $2p$ vacíos, dando lugar a dos orbitales híbridos sp dirigidos desde el átomo de Be en la misma dirección y sentidos opuestos.

Para la molécula PH_3 con un par de electrones libres sobre el átomo de fósforo, ubicado en uno de los orbitales híbridos sp^3 , la geometría es piramidal debido a la repulsión entre los pares de electrones compartidos y libres.

En la molécula H_2S , de los cuatro orbitales híbridos sp^3 , dos se utilizan para unirse mediante un enlace covalente a dos átomos de hidrógeno, y los otros dos para albergar, cada uno, un par de electrones no compartidos. La repulsión electrostática entre los pares de electrones compartidos y no compartidos hace que la geometría de la molécula sea angular.

El carbono no presenta ningún par de electrones no compartidos, por lo que los cuatro orbitales híbridos sp^3 del átomo de carbono, se utilizan en formar enlaces covalentes con los átomos de hidrógeno y el grupo OH, siendo la geometría de la molécula tetraédrica.

La molécula de BeI_2 en la que el átomo de Be no presenta pares de electrones no compartidos, los enlaces se dirigen desde el átomo de berilio en sentidos opuestos, siendo su geometría lineal.

d) Las moléculas PH_3 , H_2S y CH_3OH son polares por no anularse, debido a la geometría de las moléculas, la resultante de los momentos dipolares de enlace. Por el contrario, la molécula BeI_2 , debido a su geometría, es apolar por anularse la resultante de los momentos dipolares de enlace.

CUESTIÓN 2.- Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- Ordena, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de los compuestos KCl, HF y HNO₃.**
- Ordena, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de las sales NaClO₂, HCOONa y NaIO₄.**

DATOS: $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$; $K_a(\text{HClO}_2) = 10^{-2}$; $K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4}$; $K_a(\text{HIO}_4) = 10^{-8}$.

Solución:

a) En la sal KCl procedente de una base y ácido muy fuertes, ninguno de sus iones, ácido K^+ y base Cl^- , extremadamente débiles sufren hidrólisis, por lo que el pH de la disolución es 7.

Los ácidos HF y HNO₃ son de distinta fortaleza, muy fuerte el segundo y débil el primero, según el valor de sus K_a . Luego, el primero produce una menor concentración de iones H_3O^+ , en disolución, que el segundo, por lo que el pH de la disolución de HNO₃ es inferior al pH del HF.

Luego, según lo expuesto, el orden de menor a mayor pH de las disoluciones propuestas es:
 $\text{pH}(\text{HNO}_3) < \text{pH}(\text{HF}) < \text{pH}(\text{KCl})$.

b) Las sales propuestas en disolución se encuentran totalmente disociadas, y los cationes, ácidos conjugados, o los aniones, bases conjugadas, sufrirán o no hidrólisis según sea su fortaleza. Si son extremadamente débiles como le ocurre al ácido conjugado Na^+ en cada una de las sales, no sufren hidrólisis y se comportan como iones espectadores, siendo los aniones ClO_2^- , HCOO^- y IO_4^- , bases conjugadas de fuerza relativa, son las que sufren hidrólisis más o menos intensa según su fortaleza. Mientras mayor sea el carácter básico del anión mayor será la extensión de su hidrólisis, siendo el de menor K_a el más básico, y el de mayor K_a el menos básico, es decir, la base más fuerte es IO_4^- , le sigue en fortaleza la base HCOO^- y la de menos fortaleza es ClO_2^- .

En la hidrólisis de un anión se produce iones OH^- , por lo que la disolución es básica siendo su pH mayor de 7, y como a mayor extensión de la hidrólisis mayor es la concentración de iones OH^- que se produce, mayor será su pH, siendo el orden de menor a mayor pH de las disoluciones propuestas:

$\text{pH}(\text{NaClO}_2) < \text{pH}(\text{HCOONa}) < \text{pH}(\text{NaIO}_4)$

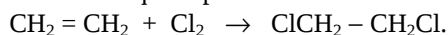
CUESTIÓN 5.- Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y justifica las respuestas escribiendo la reacción química adecuada.

- Los ésteres son compuestos que se pueden obtener por reacción de alcoholes y ácidos orgánicos.**
- El eteno puede producir reacciones de adición.**
- Los alcoholes se reducen produciendo ácidos orgánicos.**
- La deshidratación del etanol por el ácido sulfúrico produce eteno.**

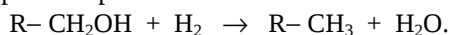
Solución:

a) Verdadera. Los alcoholes y ácidos orgánicos reaccionan produciendo ésteres. La reacción de formación de los ésteres es: $\text{R-COOH} + \text{R}'\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R-COO-CH}_2\text{-R}'$.

b) Verdadera. Se rompe el doble enlace del eteno y se une un átomo o grupo de átomos a cada uno de los carbonos que soportaban el doble enlace. La reacción de adición es:



c) Falsa. Los ácidos orgánicos se pueden obtener por oxidación de los alcoholes primarios, y nunca por reducción de dichos alcoholes. La reducción de los alcoholes producen los correspondientes alcanos por incorporar en la molécula un átomo de hidrógeno. La reacción de reducción de un alcohol es:



d) Verdadera. La acción del ácido sulfúrico, en caliente, sobre un alcohol, lo deshidrata y forma un doble enlace. El etanol es deshidratado por el ácido sulfúrico para producir el eteno. La reacción de la deshidratación es: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{calor (200 }^\circ\text{C)} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El pH de una disolución de un ácido monoprótico HA es 3,4. Si el grado de disociación del ácido es 0,02. Calcula:

- La concentración inicial de ácido.
- Las concentraciones del ácido y de su base conjugada en el equilibrio.
- El valor de la constante de acidez, K_a .
- Los gramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para neutralizar 50 mL de dicho ácido.

DATOS: $A_r(K) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) Conocido el pH de la disolución se determina el valor de la concentración de los iones H_3O^+ y A^- en el equilibrio de ionización. Este valor es: $[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
Llamando C_0 a la concentración inicial del ácido y sabiendo que el grado de disociación es 0,02, las concentraciones en el equilibrio de todas las especies son:

Concentraciones en el equilibrio: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
 $C_0 \cdot (1 - 0,02) \quad C_0 \cdot 0,02 \quad C_0 \cdot 0,02$
y como la concentración de $[H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, puede calcularse el valor de la concentración inicial del ácido: $3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M} = C_0 \cdot 0,02 \Rightarrow C_0 = \frac{3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{0,02} = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

b) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio son:
 $[HA] = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 0,98 = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[A^-] = [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

c) Sustituyendo los valores de las concentraciones en el equilibrio de cada una de las especies:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(3,98 \cdot 10^{-4})^2 \text{ M}^2}{1,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 7,96 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

d) Los moles de ácido HA contenidos en los 50 mL son:

$n(HA) = M \cdot V = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot 0,050 \text{ L} = 9,95 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$, que son los moles de KOH que hay que emplear por ser la estequiometría de la reacción de neutralización 1 a 1, es decir, por cada mol de ácido se emplea en la neutralización un mol de base, siendo los gramos empleados:

$$9,95 \cdot 10^{-4} \text{ moles KOH} \cdot \frac{56 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} = 0,0558 \text{ g KOH}$$

Resultado: a) $[HA] = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $[HA]_{eq} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[A^-] = [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$;
c) $K_a = 7,96 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; d) 0,0558 g KOH.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 25 L se introducen 2 moles de H_2 , 1 mol de N_2 y 3,2 moles de NH_3 . Cuando se alcanza el equilibrio a 400°C , el número de moles de NH_3 se ha reducido a 1,8.

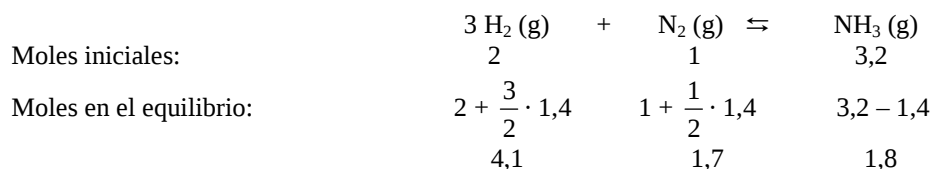
Para la reacción $3 H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ calcula:

- El número de moles de H_2 y N_2 en el equilibrio.
- Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p .

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

Solución:

a) Si se introduce inicialmente 3,2 moles de $NH_3(g)$ en el reactor y en el equilibrio sólo quedan 1,8 moles, la reacción que tiene lugar es la de descomposición del amoníaco, siendo 1,4 los moles de NH_3 que se descomponen, por lo que los moles de N_2 y H_2 ha de ser los introducidos al inicio más los tres medio y un medio, respectivamente, de 1,4 moles. Los moles iniciales y en el equilibrio de NH_3 , N_2 y H_2 para la reacción son:



que son los moles de cada especie en el equilibrio, es decir, moles de $\text{NH}_3 = 1,8$; moles de $\text{H}_2 = 4,1$; moles de $\text{N}_2 = 1,7$.

b) Dividiendo por el volumen del reactor los moles anteriores se obtienen las concentraciones de cada especie en el equilibrio:

$$[\text{NH}_3] = \frac{1,8 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,072 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{4,1 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,164 \text{ M}; \quad [\text{N}_2] = \frac{1,7 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,068 \text{ M}.$$

y sustituyendo las concentraciones anteriores en la constante de equilibrio K_c y operando:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,072^2 \text{ M}^2}{0,068 \text{ M} \cdot 0,164^3 \text{ M}^3} = 17,28 \text{ M}^2, \text{ y de la relación entre } K_c \text{ y } K_p \text{ se obtiene}$$

el valor de K_p : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 17,28 \text{ M}^2 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{-2} = 5,67 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}.$

Resultado: a) 4,1 moles H_2 y 1,7 moles N_2 ; b) $K_c = 0,058 \text{ M}^2$; $K_p = 176,64 \text{ atm}.$