

BLOQUE A

CUESTIÓN 2.- Los valores de los momentos dipolares de las siguientes moléculas gaseosas son:

MOLECULAS	CF ₄	NH ₃	BF ₃	SO ₂
μ (D)	0	1,5	0	1,6

- Interpreta estos valores en función de la estructura de cada molécula.
- Justifica el tipo de hibridación empleada por el átomo central.
- Explica la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en cada caso.

Solución:

a) El momento dipolar molecular del CF₄ es cero debido a que la molécula presenta una geometría tetraédrica regular, y ello hace que la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace (se encuentran polarizados por la diferencia de electronegatividad de los átomos) se anula, es decir, es 0.

Para la molécula NH₃, con geometría piramidal trigonal y un par de electrones libres en el vértice superior, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces (polarizados como los del apartado anterior) es el valor indicado de 1,5.

En la molécula BF₃ con geometría plana triangular, el momento dipolar molecular es 0 por anularse los momentos dipolares de enlace como en el apartado a).

En la molécula SO₂ de geometría angular, los momentos dipolares de enlace no se anulan al sumarlos vectorialmente y toman el valor que se indica en la tabla, 1,6.

b) En las moléculas CF₄ el átomo central C promociona un electrón del orbital 2s al orbital vacío 2p, y por combinación lineal de los orbitales 2s¹ y 2p³ forman cuatro orbitales híbridos sp³, que los utiliza para unirse a los cuatro átomos de F. El N es el átomo central en la molécula NH₃, y por combinación lineal de los orbitales 2s² y 2p³ forma cuatro orbitales híbridos sp³, utilizando 3 de ellos para unirse a tres átomos de H y el cuarto para situar el par de electrones libres.

El átomo de B en la molécula BF₃, promociona un electrón del orbital atómico 2s² a uno de los 2p¹ vacíos, y por combinación lineal del orbital atómico 2s y dos 2p, forman tres orbitales híbridos sp² que los utiliza para unirse a tres átomos de F.

En la molécula SO₂ el átomo central, S, combina linealmente el orbital atómico 3s y dos 3p para formar tres orbitales híbridos sp², dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, con un par de electrones libres en uno de ellos, y los otros dos para unirse a los átomos de O. La repulsión del par de electrones libres y los pares de electrones de enlace hace que la molécula sea angular.

c) En los compuestos CF₄ y BF₃, cuyas moléculas son apolares, las fuerzas de interacción entre ellas son atractivas de dispersión, que aparecen debido a la formación de dipolos instantáneos por desplazamiento de la carga electrónica.

En las moléculas polares NH₃ y SO₂, las fuerzas intermoleculares entre ellas son atractivas dipolo-dipolo, mucho más intensa que las anteriores y que aumentan su intensidad con el valor del momento dipolar de la molécula.

PROBLEMA 1.- Contesta razonadamente las siguientes cuestiones:

- Explica cómo se puede predecir si una reacción ocurrirá de forma espontánea en función de los valores de ΔH° y ΔS° .
- Los valores ΔS° y ΔH° para la descomposición térmica de un óxido de nitrógeno según la reacción $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ son, respectivamente, 75,2 J·K⁻¹ · mol⁻¹ y 43,9 kJ · mol⁻¹. Determina la temperatura a la que reacción anterior se produce espontáneamente.

Solución:

a) Termodinámicamente se dice que una reacción es espontánea cuando la variación de la energía de Gibbs, ΔG , es menor de cero, es decir, que se cumple que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Si ambos valores son positivos, la espontaneidad de la reacción depende del valor de la temperatura. En este supuesto, para valores altos de temperatura, el valor absoluto de la variación de

entalpía $|\Delta H|$ es menor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía $|T \cdot \Delta S|$, es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ y en consecuencia $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

Si los valores de variación de entalpía y entropía son negativos, la reacción es espontánea para bajas temperaturas, pues en estas condiciones se cumple que $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ y en consecuencia, $\Delta G < 0$.

Para la variación de entalpía positiva y la entropía negativa, la reacción nunca será espontánea al sumarse la primera con el producto de la temperatura por la segunda, es decir, $\Delta G = \Delta H - T \cdot (-\Delta S) > 0$.

En el caso de que la variación de entalpía sea negativa y la de entropía positiva, la reacción será espontánea para cualquier valor de la temperatura, pues se cumple que: $\Delta G = -\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

b) Despejando la temperatura de la expresión anterior, dando el valor 0 a la variación de energía de Gibbs, sustituyendo valores y operando, sale el valor:

$$T = \frac{\Delta G - \Delta H}{\Delta S} = \frac{-43,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{75,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 583,78 \text{ K.}$$

La reacción es espontánea a partir de 583,78 K o a partir de $583,78 - 273 = 310,78^\circ\text{C}$.

Resultado: b) A partir de 310,78 °C

PROBLEMA 2.- Contesta razonadamente las siguientes cuestiones:

- Escribe el equilibrio de ionización en agua del ácido fluorhídrico. Si el valor de K_a a 25°C , es igual a $1,1 \cdot 10^{-3}$, calcula el pH de una disolución 0,02 M de ácido fluorhídrico.
- Calcula el grado de disociación del ácido acético 0,05 M sabiendo que su K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del ácido HF en disolución es: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Llamando x a concentración de ácido que se disocian, las concentraciones en el equilibrio son:



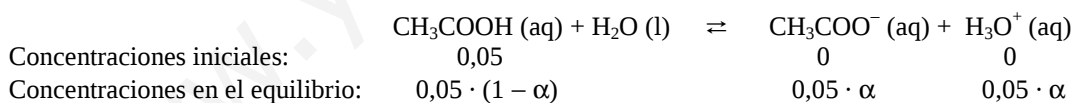
Concentración en el equilibrio:

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 1,1 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,02 - x}, \text{ y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece,}$$

se tiene para x el valor $x = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,17 \cdot 10^{-3} = 4 - \log 4,17 = 4 - 0,62 = 3,38$.

b) Si α es el grado de disociación del ácido acético, tanto por uno de moles disociados, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,05^2 \cdot \alpha^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,05 \cdot \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,$$

que resuelta da para α el valor: $\alpha = 0,0188 = 1,88 \%$.

Resultado: a) pH = 3,38; b) α = 1,8 %.

BLOQUE B

CUESTIÓN 1.- En relación con los compuestos iónicos.

- ¿Qué información proporciona la fórmula de un compuesto iónico?
- ¿Qué es la energía reticular?
- ¿Un sólido iónico es dúctil y maleable? Justifique la respuesta.

Solución:

a) En un compuesto iónico su fórmula indica la cantidad relativa de iones de cada clase que deben existir para mantener la neutralidad eléctrica.

La relación en que se encuentran en el compuesto los iones de uno y otro signo.

b) La energía de red o reticular es la energía que se desprende cuando el número necesario de iones positivos y negativos se condensa en un cristal iónico para formar un mol de compuesto cristalino.

Es la energía del proceso de formación de un mol de cristal iónico sólido a partir de sus correspondientes iones en estado gaseoso, cuando entre ellos no existe interacción alguna.

c) La energía reticular de los compuestos iónicos es negativa por ser exotérmico su proceso de formación, y mientras más negativa es dicha energía más estable es el compuesto, lo que pone de manifiesto que la ductilidad y maleabilidad de estos compuestos no es posible.

PROBLEMA 1.- Responde a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué volumen se necesita tomar de una botella de HNO_3 comercial del 68% de riqueza y densidad $1,405 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ para preparar 500 mL de una disolución 1 M de dicho ácido?

b) Calcula la molalidad de la disolución comercial de ácido nítrico.

c) ¿Cuántos gramos de CuSO_4 anhidro del 90% de pureza, se necesitan para preparar 250 mL de una disolución 2 M de dicha sal?

Solución:

a) Un litro de la disolución acuosa de HNO_3 tiene una concentración molar:

$$1,405 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{60 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 13,38 \text{ M.}$$

Los moles contenidos en 500 mL de la disolución que se quiere preparar son:

$n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 13,38 \text{ moles} \cdot 0,500 \text{ L} = 6,69 \text{ moles}$, que son los que ha de contener el volumen de disolución inicial que se tome. Luego, el volumen de disolución a tomar es:

$$V = \frac{n \text{ moles}}{M \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{6,69 \text{ moles}}{13,38 \text{ L}} = 0,5 \text{ L.}$$

b) Un litro de la disolución comercial tiene una masa de 1.405 g, siendo la masa de ácido el 60%,

es decir, $1,405 \text{ g disolución} \cdot \frac{60 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} = 843 \text{ g HNO}_3$, a los que corresponden los moles:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{843 \text{ g}}{63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13,38 \text{ moles.}$$

La molalidad de la disolución comercial es: $m = \frac{\text{moles}}{\text{kg disolvente}} = \frac{13,38 \text{ moles}}{0,562 \text{ kg}} = 23,81 \text{ molal.}$

c) Los moles de sal en la disolución que se quiere preparar son:

$n(\text{CuSO}_4) = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,5 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

$0,5 \text{ moles} \cdot \frac{159,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 79,75 \text{ g}$ de sal pura, que corresponde al 90 % de sal anhidro, siendo la masa de la sal

anhidro que ha de tomarse $79,75 \text{ g sal pura} \cdot \frac{100 \text{ g sal anhidro}}{90 \text{ g sal pura}} = 88,61 \text{ g}$ de sal anhidro.

Resultado: a) $V = 0,5 \text{ L}$; b) 23,81 molal; c) 88,61 g.

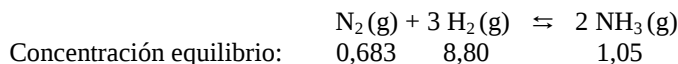
CUESTIÓN 2.- Para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ a 720°C se encontró que las concentraciones en el equilibrio son: $[\text{N}_2] = 0,683 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 8,80 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 1,05 \text{ M}$. Si en esta situación se añade amoníaco hasta que su concentración sea $3,65 \text{ M}$:

a) Teóricamente, hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio.

- b) **Cuantitativamente, mediante el cálculo del cociente de reacción y su comparación con la constante de equilibrio, hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio.**

Solución:

a) La concentración de cada especie gaseosa en el equilibrio es:



Si al equilibrio se le añade NH_3 hasta la nueva concentración, el sistema responderá, ante el aumento de concentración producido, consumiendo NH_3 para producir N_2 y H_2 hasta alcanzar un nuevo equilibrio, pues en las nuevas condiciones, el cociente de reacción Q_c es mayor que la constante de equilibrio K_c y el sistema evoluciona, desplazándose hacia la izquierda.

b) El valor de la constante de equilibrio y el cociente de reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{1,05^2}{0,683 \cdot 8,80^3} = 2,37 \cdot 10^{-3}; \quad Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{3,65^2}{0,683 \cdot 8,80^3} = 2,86 \cdot 10^{-2}.$$

Luego, como se ha expuesto en el apartado anterior, al ser $Q_c > K_c$, el sistema recupera el equilibrio alterado desplazándose hacia la izquierda.

PROBLEMA 2.- La constante del producto de solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, a 25 °C, tiene un valor de $2,20 \cdot 10^{-20}$.

- a) **¿Cuál es la solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en agua, a 25 °C?**
b) **¿Cuál será la concentración máxima de $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ en la sangre si su pH es 7,4?**

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Cu^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$2,2 \cdot 10^{-20} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{4}} = \sqrt[3]{5,5 \cdot 10^{-21}} = 1,765 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) Si el pH en la sangre es 7,4, el pOH será $14 - 7,4 = 6,6$, siendo la concentración de iones hidróxidos en la sangre, $[\text{OH}^-] = 10^{-6,6} = 10^{0,4} \cdot 10^{-7} = 2,51 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Despejando de la expresión del producto de solubilidad la concentración de Cu^{2+} , sustituyendo valores y operando sale: $K_{ps} = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{(2,51 \cdot 10^{-7})^2} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Resultado: a) $1,765 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; b) $1,765 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.