

Op A c1.-

Considere las moléculas: BBr_3 , H_2S , HCN y CBr_4 , y responda a las siguientes cuestiones:

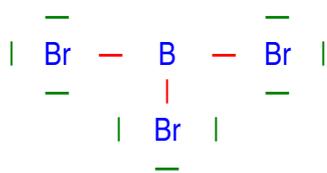
- Represente la estructura electrónica de Lewis de cada molécula.
- Indique, razonadamente, la geometría de cada una de las especies.
- Explique, en cada caso, si la molécula tendrá momento dipolar o no.

Datos.- Número atómico, Z: H (1); B (5); C (6); N (7); S (16); Br (35).

a)

BBr_3	electrones de valencia	electrones necesarios	electrones a compartir	pares enlazantes	electrones restantes	pares no enlazantes
B	3	6 (*)				
Br 3	$3 \times 7 = 21$	$3 \times 8 = 24$				
	$3 + 21 = 24$	$24 + 6 = 30$	$30 - 24 = 6$	3	$24 - 6 = 18$	9

(*) El Boro es una excepción a la regla del octeto, pues sólo permite formar 3 pares de electrones.



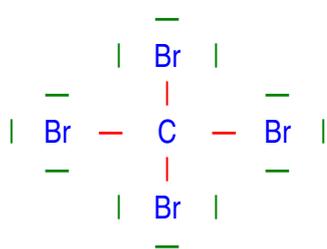
H_2S	electrones de valencia	electrones necesarios	electrones a compartir	pares enlazantes	electrones restantes	pares no enlazantes
H 2	$2 \times 1 = 2$	$2 \times 2 = 4$				
S	6	8				
	$2 + 6 = 8$	$4 + 8 = 12$	$12 - 8 = 4$	2	$8 - 4 = 4$	2



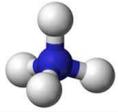
HCN	electrones de valencia	electrones necesarios	electrones a compartir	pares enlazantes	electrones restantes	pares no enlazantes
H	1	2				
C	4	8				
N	5	8				
	$1+4+5 = 10$	$2+8+8 = 18$	$18 - 10 = 8$	4	$10 - 8 = 2$	1



CBr_4	electrones de valencia	electrones necesarios	electrones a compartir	pares enlazantes	electrones restantes	pares no enlazantes
C	4	8				
Br 4	$4 \times 7 = 28$	$4 \times 8 = 32$				
	$4 + 28 = 32$	$32 + 8 = 40$	$40 - 32 = 8$	4	$32 - 8 = 24$	12



b)

Compuesto	Pares de e ⁻ átomo central	Pares enlazantes Enlaces	Pares no enlazantes	Geometría
BBr ₃	3	3 3 simples	0	triangular plana 
H ₂ S	4	2 2 simples	2	angular 
HCN	4	4 1 simple 1 triple	0	lineal 
CBr ₄	4	4 4 simples	0	tetraedro 

c)

En las moléculas de BBr₃ y CBr₄, los momentos dipolares de cada enlace se anulan puesto que la molécula es simétrica. APOLARES. No tienen momento dipolar.

En la molécula de H₂S, se suman los momentos de cada par H – S, y se añade el debido a los pares no enlazantes, por lo que la molécula es POLAR. Tiene momento dipolar.

Lo mismo ocurre en la de HCN, puesto que los dos momentos de los enlaces son distintos y además se añade el efecto del par no enlazante del N, por lo que la molécula es POLAR. Tiene momento dipolar.

Op A p2.-

En enero de 2015 se produjo un grave accidente al estrellarse un caza F-16 contra otras aeronaves. Estos aviones de combate utilizan hidrazina, N₂H₄, como combustible para una turbina auxiliar de emergencia que reacciona con dióxígeno según la reacción:



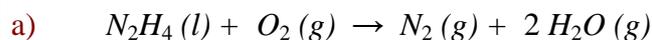
a) Calcule el volumen total de los gases producidos, medido a 650 °C y 700 mmHg, cuando se queman completamente 640 g de hidracina.

b) Calcule la energía liberada en el proceso de combustión de los 640 g de hidracina.

Datos.- Masas atómicas relativas: H (1); N (14); O (16). R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹.

1 atm = 760 mm Hg.

Entalpías de formación estándar, ΔH_f^o (kJ·mol⁻¹): H₂O (g): – 241,8; N₂H₄ (l): 95,4.



Estequiometría de la reacción:

1 mol de hidracina produce 3 moles de gas (1 mol de nitrógeno y 2 mol de agua)

$$M_r (\text{N}_2\text{H}_4) = 32 \text{ g/mol}$$

32 g de N₂H₄ producen 3 mol de gas

$$640 \text{ g de N}_2\text{H}_4 \quad \text{“} \quad n \text{ mol de gas} \quad n = \frac{640 \cdot 3}{32} = 60 \text{ mol de gas}$$

Y, en las condiciones pedidas: $V = \frac{nRT}{P} = \frac{60 \cdot 0,082 \cdot 923}{700/760} = 4930,4 \text{ L de gas}$

b) $\Delta H_r = \Delta H_f^\circ (\text{N}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{H}_4) - \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$

$$\Delta H_r = 2 \cdot (-241,8) - 95,4 = -579 \text{ kJ}$$

1 mol (32 g) de hidracina produce 579 kJ

$$640 \text{ g de hidracina producirán } x \text{ kJ} \quad x = \frac{579 \cdot 640}{32} = 11580 \text{ kJ}$$

Op A c3.-

Responda, justificando brevemente la respuesta, a las siguientes cuestiones:

- a) Para una reacción espontánea con ΔS positivo, el valor de ΔH ¿será necesariamente negativo?
- b) ¿Qué debe cumplirse para que una reacción endotérmica sea espontánea?
- c) ¿Qué efecto tiene sobre ΔH de una reacción la adición de un catalizador?
- d) ¿Qué efecto tiene sobre la espontaneidad de una reacción química con valores de $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ un aumento de la temperatura?

a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta H = \Delta G + T\Delta S$

NO. En una reacción espontánea, $\Delta G < 0$. Basta con que $T\Delta S > |\Delta G|$ (temperaturas elevadas) para que ΔH sea positivo.

b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

En una reacción endotérmica, $\Delta H > 0$. Para que sea espontánea, $\Delta G < 0$, basta con que $T\Delta S > \Delta H$. Por tanto, ΔS tendrá que ser positivo. Si $\Delta S < 0$, nunca será espontánea.

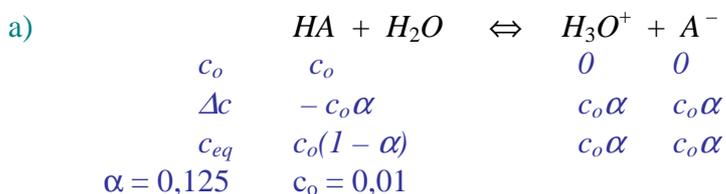
c) *Un catalizador modifica la energía de activación pero no tiene ningún efecto sobre ΔH .*

d) *Si el valor de $T\Delta S$ llega a ser mayor que el de ΔH , la reacción será espontánea. Para ello, se requieren valores elevados de la temperatura.*

Op A p4.-

El ácido fórmico, HCOOH, es un ácido monoprótico débil, HA.

- a) Teniendo en cuenta que cuando se prepara una disolución acuosa de HCOOH de concentración inicial 0,01 M el ácido se disocia en un 12,5 %, calcule la constante de disociación ácida, K_a , del ácido fórmico.
- b) Calcule el pH de una disolución acuosa de concentración 0,025 M de este ácido.



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c_o^2 \alpha^2}{c_o(1-\alpha)} = \frac{c_o \alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,01 \cdot 0,125^2}{1-0,125} = K_a = 1,786 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) $K_a = \frac{c_o \alpha^2}{(1-\alpha)} \rightarrow 1,786 \cdot 10^{-4} = \frac{0,025 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$

$$1,786 \cdot 10^{-4} (1-\alpha) = 0,025 \alpha^2$$
$$0,025 \alpha^2 + 1,786 \cdot 10^{-4} \alpha - 1,786 \cdot 10^{-4} = 0 \quad \alpha = 0,081$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log c\alpha = -\log 0,025 \cdot 0,081 \quad pH = 2,7$$

