

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para las moléculas BF₃ y CHF₃:

- Escribe las estructuras de Lewis.
- Determina la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- Indica, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.
- Indica, justificando brevemente la respuesta, si alguno de los átomos implicados en estas moléculas ha sufrido alguna hibridación, indicando en su caso cuál.

Solución:

a) Para escribir la estructura de Lewis de una molécula, hay que determinar el átomo central al que se unen los demás átomos y los números de electrones siguientes:

1º.- Número total de electrones de valencia, **n**, de los átomos supuesta estructura de gas noble.

2º.- Número total de electrones de valencia, **v**, que poseen los átomos de la molécula.

3º.- Número total de electrones compartidos, **c**, entre los átomos de la molécula. Se obtiene de la diferencia $c = n - v$.

4º.- Número total de electrones no compartidos, **s**, de los átomos de la molécula. Se obtiene de la diferencia $s = v - c$.

Para la molécula BF₃, las configuraciones electrónicas de los átomos, necesarias para determinar los anteriores números, son: B (Z = 5): 1s² 2s² 2p¹; F (Z = 9): 1s² 2s² 2p⁵.

Los electrones **n** son: $n = 8 e^- (B) + 3 (F) \cdot 8 e^- = 32 e^-$.

Los electrones **v** son: $n = 3 e^- (B) + 3 (F) \cdot 7 e^- = 24 e^-$.

Los electrones **c** son: $c = 32 e^- - 24 e^- = 8 e^-$.

Los electrones **s** son: $s = 24 e^- - 8 e^- = 16 e^-$.

Situando los átomos de F alrededor del átomo central, B, y colocando sobre ellos los electrones **c** y **s**, anteriormente calculados, se tiene la estructura de Lewis:



Para la molécula CHF₃, en la que los tres átomos de flúor y el átomo de hidrógeno se unen al átomo central carbono, las configuraciones electrónicas de los átomos y los valores de los números **n**, **v**, **c** y **s** son: C (Z = 6): 1s² 2s² 2p²; F (Z = 9): 1s² 2s² 2p⁵; H (Z = 1).

Los electrones **n** son: $n = 8 e^- (C) + 3 (F) \cdot 8 e^- + 2 e^- = 34 e^-$.

Los electrones **v** son: $n = 4 e^- (C) + 3 (F) \cdot 7 e^- + 1 e^- (H) = 26 e^-$.

Los electrones **c** son: $c = 34 e^- - 26 e^- = 8 e^-$.

Los electrones **s** son: $s = 26 e^- - 8 e^- = 18 e^-$.

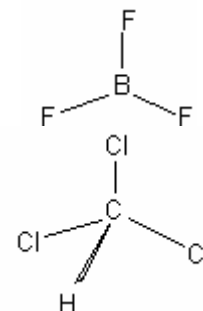
La estructura de Lewis se obtiene colocando los electrones **c** y **s** alrededor de los átomos en la molécula:



b) La teoría RPECV dice: los pares de electrones compartidos y libres situados alrededor del átomo central, adquieren determinadas direcciones en el espacio para conseguir la mínima repulsión entre ellos.

En la molécula BF₃, sin pares de electrones libres, los pares de electrones enlazantes se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero, siendo, por ello, la geometría de la molécula plana trigonal.

En la molécula HCF₃, sin pares de electrones libres, los pares de electrones enlazantes se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, por lo que la geometría de la molécula es tetraédrica con cierto grado de asimetría, es decir, no es tetraédrica regular por la diferencia de los enlaces C — F y C — H.



c) Aunque en la molécula BF₃ los enlaces B — F son, debido a la diferencia de electronegatividad de los átomos, polares, la geometría de la molécula hace que la resultante de dichos momentos dipolares sea nula, por lo que la molécula es apolar.

En la molécula HCF₃, los enlaces C — F son polares y el enlace C — H apolar, debiéndose a la geometría de la molécula que la resultante de los momentos dipolares de enlace sea distinto de cero, por lo que la molécula es polar.

d) En las moléculas BF₃ y HCF₃, los átomos de boro y carbono sufren hibridación, para lo cual, promocionan uno de los electrones del orbital 2s a un orbital 2p vacío, y por combinación lineal entre

ellos adquieren la correspondiente hibridación, 3 orbitales híbridos sp^2 para el átomo de boro y 4 orbitales híbridos sp^3 para el de carbono, situando cada átomo un electrón desapareado en cada orbital híbrido.

CUESTIÓN 2.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones para la reacción en disolución acuosa $A + B \rightleftharpoons C$, una vez que se ha alcanzado el equilibrio:

- Si en el equilibrio, se aumenta la concentración de A, la constante de equilibrio disminuye.
- Si se aumenta la presión, la reacción se desplaza hacia la derecha, ya que en el segundo miembro hay menos moles de sustancia.
- Si se añade agua el equilibrio se desplazará en uno u otro sentido como consecuencia del cambio en las concentraciones.

Solución:

a) Falsa. Por tratarse de un equilibrio homogéneo, al aumentar la concentración de A, la reacción responde consumiendo reactivos A y B para producir C, desplazándose el equilibrio hacia la derecha. El valor de la constante de equilibrio no sufre variación por depender sólo de la temperatura.

b) Falsa. En las disoluciones el cambio de presión no afecta al volumen, quedando constante la cantidad de agua en el reactor. Ello propicia que el equilibrio no sufra modificación alguna al variarse el valor de esta variable.

c) Verdadera. Al añadir agua, la concentración de todas las especies disminuye en la misma proporción, respondiendo el sistema descomponiendo C para producir más A y B, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

En efecto, si las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son C_a , C_b y C_c , la constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{C_c}{C_a \cdot C_b}$, y si se supone que se duplica el volumen de la disolución, la concentración de las especies se reduce a la mitad, siendo sus valores $0,5 \cdot C_a$, $0,5 \cdot C_b$ y $0,5 \cdot C_c$, y el valor de la constante de equilibrio: $K_c' = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{0,5 \cdot C_c}{0,5 \cdot C_a \cdot 0,5 \cdot C_b} = \frac{2 \cdot C_c}{C_a \cdot C_b} = 2 \cdot K_c$, es decir, el valor de la constante de equilibrio se ha hecho el doble, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para que la constante de equilibrio mantenga su valor constante.

PROBLEMA 2.- Calcula el pH y el grado de disociación de una disolución que se ha preparado añadiendo 10 mL de ácido clorhídrico 0,1 M a 90 mL de una disolución 0,5 M de ácido acético. DATOS: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

El ácido HCl, muy fuerte, se encuentra totalmente disociado en disolución, mientras que el ácido acético, débil, se encuentra parcialmente disociado.

Para determinar la concentración de la nueva disolución que se forma, hay que conocer los moles de HCl y CH_3COOH en sus concentraciones iniciales.

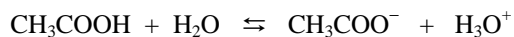
Moles de HCl: $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-3} \text{ moles}$.

Moles de CH_3COOH : $n = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot 0,090 \text{ L} = 0,045 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$.

Como la nueva disolución tiene un volumen de $10 \text{ mL} + 90 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$, la concentración de

los ácidos es: $[HCl] = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M}$ y $[CH_3COOH] = \frac{0,045 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,45 \text{ M}$.

Llamando x a la concentración de ácido acético que se disocia y teniendo presente la disociación total del ácido HCl, la concentración de las especies en el equilibrio es:



Concentración en el equilibrio: $0,45 - x$ x $x + 0,01$

Llevando estas concentraciones a la constante K_a del ácido acético, despreciando x frente a 0,45 por su pequeñez y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, sale para x el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01+x)}{0,45-x} \Rightarrow x^2 + 0,01 \cdot x - 8,1 \cdot 10^{-6} = 0 \Rightarrow x = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (0,01+0,00075) = -\log 0,01075 = 1,968$.

La concentración del CH_3COOH en el equilibrio es: $[CH_3COOH] = 0,45 - 0,00075 = 0,4493 \text{ M}$,

y el grado de disociación en tanto por ciento: $\alpha = \frac{0,00075}{0,45} \cdot 100 = 0,167 \%$.

Resultado: a) pH = 1,968; α = 0,167 %.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Los compuestos iónicos en estado sólido son buenos conductores de la electricidad ya que están formados por partículas con carga eléctrica.
- La distancia del doble enlace $C = C$ es la mitad que la del enlace sencillo $C - C$, ya que un enlace doble equivale a dos sencillos.
- En el enlace iónico las interacciones se establecen en todas las direcciones del espacio, mientras que en el covalente sólo hay interacciones en la línea de unión de los átomos implicados en el enlace.

Solución:

a) Falsa. En estado sólido los iones carecen de movilidad por estar fijos en la red cristalina de la que forman parte; por esta razón no son buenos conductores de la electricidad.

b) Falsa. Un enlace doble está formado por un enlace sencillo σ , correspondiente al solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp^2 , y un enlace π , correspondiente al solapamiento lateral de dos orbitales atómicos p, uno de cada átomo de carbono. El conjunto de estos dos enlaces, σ y π , forman un doble enlace. La nube de carga negativa que aporta el enlace π entre los átomos de carbono, provoca la aproximación de los núcleos y la disminución de longitud del doble enlace respecto de la del sencillo, pero nunca hasta la mitad.

c) Verdadera. En el enlace covalente la interacción sólo aparece en la dirección del solapamiento mayor entre los átomos que se unen para formar la molécula, mientras que en el enlace iónico, la presencia de iones positivos y negativos que han de formar el cristal iónico, hace que las interacciones se distribuyan por todas las direcciones del espacio.

CUESTIÓN 3.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Si se diluye una disolución de ácido acético con agua el pH no varía.
- Un ácido fuerte no es lo mismo que un ácido concentrado.
- Al disolver una sal siempre se obtiene una disolución de $\text{pH} = 7$.

Solución:

a) Falsa. Al diluir una disolución de ácido acético disminuye su concentración y aumenta su grado de disociación, pero al ser $[H_3O^+] = C_o \cdot \alpha'$ después de la dilución menor que $[H_3O^+] = C_o \cdot \alpha$ antes de la dilución (el efecto del descenso de C_o es mayor que el efecto del aumento del grado de disociación en la concentración de los iones oxonio), esa disminución en la concentración de iones H_3O^+ provoca un aumento del pH.

b) Verdadera. Un ácido fuerte es el que en disolución se disocia en gran extensión o totalmente, mientras que un ácido concentrado es el que en disolución contiene una gran cantidad de ácido por unidad de volumen.

c) Falsa. Si la sal que se disuelve procede de un ácido y base fuertes, al no sufrir hidrólisis sus iones correspondientes por ser ácido y base conjugados muy débiles, las concentraciones de iones H_3O^+ y

OH^- son debidas a la autoionización del agua y su valor es 10^{-7} M, y por ello, el pH de la disolución resultante es 7.

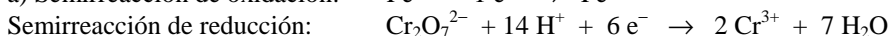
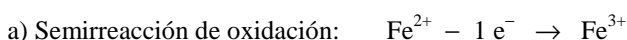
Para los casos de sales procedentes de ácido fuerte y base débil, o ácido débil y base fuerte, los iones procedentes de la especie débil, ácido o base conjugado fuerte, sufren hidrólisis y el pH de la disolución será, mayor de siete, básica, si se hidroliza el anión correspondiente al ácido débil, o menor de siete, ácida, si se hidroliza el catión correspondiente a la base débil.

PROBLEMA 1.- Una muestra mineral de 2 g que contiene hierro se disuelve en HCl y se obtiene cloruro de hierro (II). Se ajusta el volumen de ésta disolución a 50 mL añadiendo agua y se valora con dicromato de potasio 0,1 M en medio ácido. Sabiendo que la valoración termina cuando se han añadido 35 mL de dicromato de potasio y que la forma final de cromo en el proceso redox es Cr^{3+} :

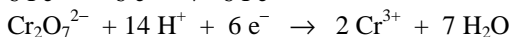
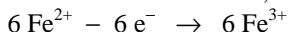
- Escribe y ajusta el proceso redox que tiene lugar durante la valoración.
- Determina la concentración del cloruro de hierro (II) en la disolución valorada.
- Determina el porcentaje en peso de hierro en la muestra mineral analizada.

DATOS: $A_r(\text{Fe}) = 55,8$ u.

Solución:



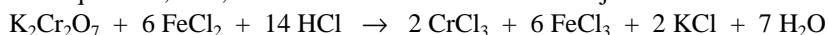
Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

Por lo tanto, sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14H^+ por 14HCl , y completando en el segundo miembro con la sal que falta, KCl, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



b) De la estequiometría de la reacción se deduce que 1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reacciona con 6 moles de FeCl_2 , por lo que determinando los moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumidos, se calculan los moles de Fe^{2+} oxidados, y de estos la molaridad de su disolución.

Moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumidos: $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,035 \text{ L} = 0,0035 \text{ moles}$.

Los moles de FeCl_2 contenidos en los 50 mL de disolución son $6 \cdot 0,0035 = 0,0210$ moles, siendo la concentración de la disolución:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0210 \text{ moles } \text{FeCl}_2}{0,050 \text{ L}} = 0,42 \text{ M}$$

c) Por encontrarse la sal de Fe (II) totalmente ionizada, los 0,0210 moles de Fe (II) son los moles de hierro contenidos en la muestra, por lo que determinando sus gramos se calcula el porcentaje en peso de hierro en la muestra.

Los gramos de hierro son: $0,0210 \text{ moles } \text{Fe} \cdot \frac{55,8 \text{ g } \text{Fe}}{1 \text{ mol } \text{Fe}} = 1,172 \text{ g de Fe}$, siendo el porcentaje en

peso del hierro en la muestra: $\% = \frac{1,172 \text{ g}}{2 \text{ g}} \cdot 100 = 58,6 \%$.

Resultado: b) $[\text{FeCl}_2] = 0,42 \text{ M}$; 58,6 % en Fe.