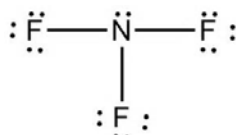


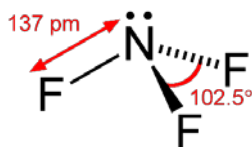
1. Responda las siguientes cuestiones:

- Escriba la estructura de Lewis y determine la geometría, aplicando el modelo TRPECV, de las siguientes especies: NF_3 ; SO_2 ; CO_2 y BCl_3 .
- ¿Qué es una molécula polar? Ponga un ejemplo de una molécula polar y de otra no polar.

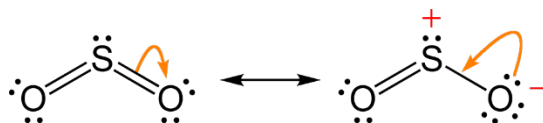
La estructura de Lewis para el NF_3 , aplicando a todos los átomos la regla del octeto (el F tiene 7 electrones de valencia y el N tiene 5), como no puede ser de otra manera pues no pueden acomodar más de 8 electrones en su capa de valencia ya que ambos elementos pertenecen al segundo periodo, es:



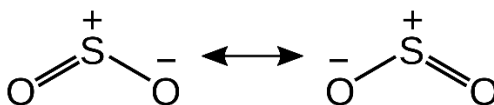
En cuanto a la geometría, si consideramos que en torno al átomo central, el N, hay cuatro pares de electrones, tres de enlace y uno de electrones no enlazantes o solitario, el modelo TRPECV predice que la interacción entre los pares de electrones será mínima si estos pares se distribuyen tetraédricamente. Sin embargo, el par no enlazante, más concentrado sobre el átomo de N, provoca una interacción mayor sobre los tres pares de enlace que la que tienen estos entre sí, por lo que el ángulo de enlace FNF será menor que el teórico para una distribución tetraédrica, de $109,5^\circ$. Teniendo en cuenta esto, la geometría de la molécula será de una **pirámide trigonal** (el N estará en el vértice):



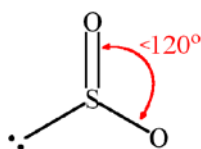
En cuanto a la molécula de SO_2 , y considerando que ambos átomos tienen 6 electrones de valencia, tenemos la opción de considerar la regla del octeto para el átomo de S o no, ya que el S, por estar en el tercer periodo, puede tener su "octeto" expandido y acomodar más electrones en su capa de valencia. Estas dos posibilidades pueden verse en el primer esquema:



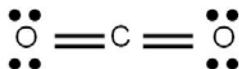
A la izquierda se ha representado el caso en que cada átomo tiene sus 6 electrones de valencia de forma que el S no cumple la regla del octeto, pero puede adquirir esta configuración de octeto expandido (el O no tiene otra opción posible). A la derecha, si se considera el enlace simple como un enlace dativo por parte del S, ahora todos los átomos cumplen la regla del octeto, pero el S adquiere una carga formal positiva por formar dicho enlace dativo. Pero esta situación en realidad puede ocurrir con cualquiera de los dos átomos de O, por lo que se tendría una situación de resonancia como se indica abajo:



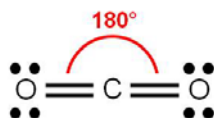
En cuanto a la geometría, cualquiera que sea la consideración, se ve que en torno al S hay tres grupos de electrones, dos grupos de enlace (bien sean dos dobles enlaces o bien un enlace simple y otro doble) y un par no enlazante. Según la TRPECV, los tres grupos minimizan su interacción si se distribuyen en un plano y forman tres ángulos de 120° . Sin embargo, debido a que el par no enlazante interacciona más fuertemente con los grupos de enlace que estos entre sí, el ángulo OSO será inferior a 120° . Con esto, está claro que la molécula tendrá geometría **angular**.



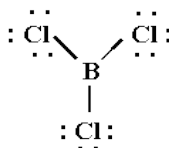
Para la molécula de CO₂, aplicando directamente la regla del octeto (el C tiene 4 electrones de valencia y el O tiene 6), tenemos la distribución de la figura:



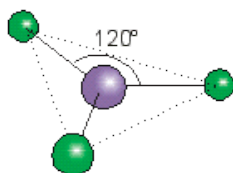
En cuanto a la geometría, en torno al átomo de C hay solo dos grupos de enlace (dos grupos formados por un doble enlace cada uno), por lo que la interacción se minimizará si ambos grupos se sitúan en posiciones diametralmente opuestas, es decir, en una línea recta y formando 180° respecto del C. La geometría, es por tanto **lineal**.



Para la molécula de BCl₃ tenemos la peculiaridad de que el B solo tiene 3 electrones de valencia (el Cl tiene 7 electrones de valencia), por lo que solo puede formar tres enlaces covalentes y por tanto no puede cumplir la regla del octeto pues queda con un déficit (solo puede disponer de 6 electrones en su entorno, a no ser que algún otro átomo le aporte en un enlace dativo los dos electrones que le falta para completar el octeto). Con esto, la estructura de Lewis será:



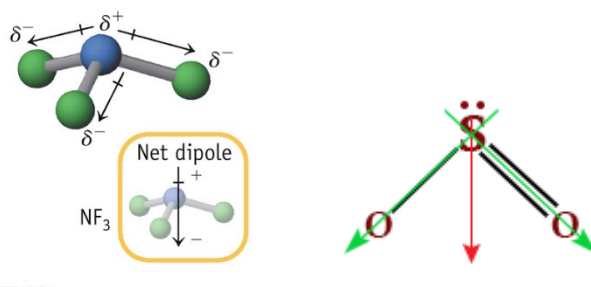
Y en cuanto a la geometría, los tres grupos de electrones habrán de situarse en un plano y orientados 120° entre sí para minimizar la interacción entre ellos. La geometría de la molécula es, pues, **triangular plana**.



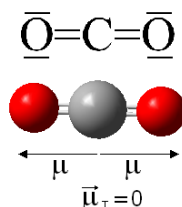
En el segundo apartado, se pregunta por el significado de la polaridad de una molécula. Una molécula se dice que es polar cuando el centro de las cargas positivas y el de las cargas negativas no coinciden, por lo que la molécula se comporta como un dipolo eléctrico. Alternativamente, puede entenderse que cuando en una molécula se enlazan dos átomos de distinta electronegatividad, los electrones de enlace no se comparten por igual y se sitúan más cerca del átomo más electronegativo, por lo que este adquiere una cierta carga negativa, mientras que el otro átomo adquiere una cierta carga positiva. Con esto se tiene un enlace polar, que forma un momento dipolar.

Si la molécula fuese diatómica y el enlace polar, como se ha dicho antes, la molécula será polar. Si la molécula está formada por más átomos y hay varios enlaces polares, el que la molécula sea polar o no va a depender también de la geometría molecular, pues los momentos dipolares de cada enlace (son magnitudes vectoriales) al sumarse para toda la molécula, puede dar un resultado no polar si se cancelan convenientemente entre sí.

Por ejemplo, las moléculas de NF_3 y SO_2 son polares dado que cada enlace es polar y los vectores momento dipolar (que siguen las líneas de los enlaces) no pueden cancelarse entre sí, dando un momento dipolar resultante no nulo.



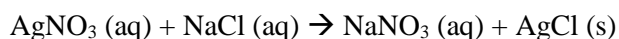
Sin embargo, en las moléculas de CO_2 y BCl_3 , aunque cada enlace es polar (el O es más electronegativo que el C, y el Cl lo es más que el B), la geometría permite que los vectores momentos dipolar de cada enlace se anulen entre sí dando resultado nulo y por tanto serán moléculas no polares.



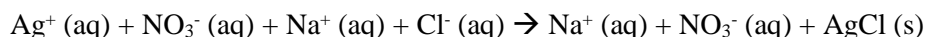
2. A 1 L de disolución de nitrato de plata (AgNO_3) de concentración $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ se le añade, gota a gota, una disolución 0,001 M de cloruro de sodio (NaCl). Cuando se han añadido $1,8 \text{ cm}^3$ de esta disolución, comienza a precipitar un compuesto. Considere que los volúmenes son aditivos.

- Escriba la reacción que tiene lugar y especifique el compuesto que ha precipitado.
- Calcule la constante del producto de solubilidad del compuesto que ha precipitado.

En las disoluciones iniciales tenemos compuestos iónicos (sales), que por ser solubles están disociados en sus iones constituyentes. Al mezclar las disoluciones, puede ocurrir que puedan reordenarse los iones para constituir una sal muy poco soluble, que podrá producir un precipitado. Dado que en general los nitratos son solubles, así como las sales de sodio, de las otras dos sales que se pueden encontrar en disolución en la mezcla, NaNO_3 y AgCl , solo esta última podrá ser insoluble, y será la que precipite. Por lo cual, podremos escribir la reacción pedida como:



O, si se prefiere escribirla en forma iónica:



El compuesto que precipita es, por lo tanto, cloruro de plata, aunque lo hará una vez superado su producto de solubilidad, puesto que es posible que permanezca en disolución una pequeña cantidad de la sal.

Para responder a la segunda parte, hay que recordar que el producto de solubilidad de esta sal se define a partir del equilibrio de solubilidad: $\text{AgCl} (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$

Con lo cual, $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Para calcular lo pedido, debemos determinar las concentraciones en el momento de comenzar a precipitar la sal, momento en que se alcanza a establecerse el equilibrio.

Como los volúmenes son aditivos, el volumen final en el momento de comenzar la precipitación será:

$$V = 1 \text{ L} + 1,8 \text{ cm}^3 = 1001,8 \text{ cm}^3$$

En ese momento, la disolución inicial de AgNO_3 se ha diluido de manera que la concentración final, que se corresponde con la de Ag^+ , será:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n}{V} = \frac{c \cdot V_i}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L}}{1,0018 \text{ L}} = 9,982 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

E igualmente ocurrirá con la disolución de NaCl , de manera que la concentración de esta sal, que se corresponde con la de Cl^- , será:

$$[Cl^-] = \frac{n}{V} = \frac{c \cdot V_i}{V} = \frac{0,001 \text{ mol/L} \cdot 1,8 \text{ cm}^3}{1001,8 \text{ cm}^3} = 1,797 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Con esto, es inmediato determinar el valor de la constante pedida:

$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 9,982 \cdot 10^{-5} \cdot 1,797 \cdot 10^{-6} = 1,79 \cdot 10^{-10} \cong 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

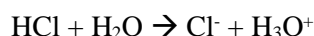
3. Se dispone de 50 mL de una disolución de HCl 0,5 M.

a. ¿Cuál es su pH?

b. Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH?

c. Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución del apartado b.

El HCl es un ácido fuerte que en sus disoluciones acuosas está completamente dissociado según la reacción (no hay equilibrio efectivo):



Con esto es inmediato ver que, en el apartado a, $[H_3O^+] = 0,5 \text{ M}$ y, por tanto, según la definición de pH:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 0,5 = 0,3.$$

Para resolver el apartado b, hay que tener en cuenta que realizamos una dilución, así que podemos aplicar el mismo procedimiento que en el ejercicio 2 (el número de moles presentes de ácido no cambia en el proceso):

$$[H_3O^+] = \frac{n}{V} = \frac{c \cdot V_i}{V} = \frac{0,5 \text{ mol/L} \cdot 50 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0,05 \text{ M.}$$

Con lo que el nuevo valor del pH será:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 0,05 = 1,3.$$

El proceso a seguir para realizar esta dilución es el siguiente:

Medimos un volumen de 50 mL de la disolución inicial utilizando una **probeta** (o también es posible utilizar una **pipeta aforada de 50 mL**, si se dispone de ella, así como del **aspirador de pipeta** apropiado). Vertemos esta disolución en un **matraz aforado de 500 mL** con ayuda de un **embudo**. Añadimos agua destilada a la probeta, utilizando un **frasco lavador**, para lavar y aprovechar los restos del ácido y se vierten también al matraz aforado. Se añade más agua destilada en el matraz aforado hasta un poco por debajo de la marca de enrase del matraz. Con un **cuentagotas**, se coge agua destilada de un **vaso de precipitados** y se añade gota a gota al matraz aforado hasta enrasar el nivel de la disolución con la marca de enrase. Ahora se tapa el matraz aforado con su **tapón** y se agita suavemente para hacer homogénea la disolución.

4. Al reaccionar Mg con ácido nítrico (HNO_3) se obtienen como productos de reacción, $Mg(NO_3)_2$, dióxido de nitrógeno (NO_2) y agua.

a. Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción. Indique cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.

b. Ajuste las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.

c. Calcule el potencial inicial de la pila en condiciones estándar.

$$\text{Datos: } E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37 \text{ V}; E_{NO_3^-/NO_2}^0 = 0,78 \text{ V.}$$

Con lo dicho en el enunciado, está claro que la especie que se oxida es el Mg, que pasa de estado metálico (número de oxidación 0) a catión Mg^{2+} en el nitrato de magnesio. Dado que es la especie que se oxida, **será entonces la especie reductora**, ya que producirá por su oxidación la reducción de otra especie.

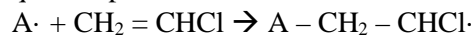
La especie que se reduce es el anión nitrato del ácido nítrico, en la que el N tiene número de oxidación +5, y que al dar lugar al NO_2 , este N pasa a tener número de oxidación +4. El anión nitrato es por tanto la **especie oxidante**, pues al reducirse oxida a otra especie (el magnesio).

Las semirreacciones pedidas son (realizando el ajuste en medio ácido dada la presencia de ácido nítrico):



Para resolver la segunda parte, debemos combinar ambos procesos teniendo en cuenta que el número de electrones aportados por la especie que se oxida debe ser el mismo que el de los electrones captados por la especie que se reduce. Esto significa que debemos multiplicar la segunda semirreacción por 2 y sumar con

El proceso se realiza por la iniciación mediante radicales, por ejemplo $A\cdot$, que provoca la rotura del doble enlace y formación de un nuevo radical (también es posible iniciar el proceso gracias a la luz energética que rompe el doble enlace formando el radical doble $\cdot\text{CH}_2 - \text{CHCl}\cdot$):



Este radical recién formado interacciona con una nueva molécula de cloruro de vinilo, elongando la cadena:



Obteniéndose una cadena o polímero con la estructura: $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]_n$

La cadena se cierra cuando el extremo radical se une a otro radical (cuanto menor sea la concentración de radicales, más larga podrá ser la cadena pues menor será la probabilidad de cierre, pero también será más lenta la reacción global pues se producirán menos inicios de cadena).

Según las condiciones del proceso, el grado de polimerización, n , será mayor o menor.