

SOLUCIONES A LA PRUEBA 1 DE ENTRENAMIENTO PARA LA EBAU 2020 - QUÍMICA

- Describe la regla de máxima multiplicidad de Hund.
 - Indique las configuraciones atómicas ordenadas de los elementos Na ($Z = 11$), Fe ($Z = 26$), As ($Z = 33$), Ce ($Z = 58$).
 - Indique el número de electrones desapareados en cada uno de los elementos anteriores.

La respuesta al apartado **a)** es de carácter teórico, que puede encontrarse en cualquier texto. Brevemente: Cuando al realizar la configuración electrónica de un átomo se sitúan los electrones en los distintos orbitales de un subnivel (orbitales de diferente m para un valor fijo de l), se reparten de forma que haya un máximo desapareamiento (mientras sea necesario repartir electrones, inicialmente se pone un solo electrón en cada orbital mientras sea posible, y todos ellos con el mismo valor de espín, hasta que haya un electrón en cada orbital. A continuación, se pone un segundo electrón en cada orbital, con el espín opuesto, hasta situar todos los electrones necesarios). Todos los electrones desapareados en el subnivel deben tener igual valor del espín.

Las configuraciones pedidas en el apartado **b)** se dan primero siguiendo el orden de llenado y si es necesario se reescriben luego según su orden de nivel:

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Ce: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$

Para responder al apartado **c)** hay que aplicar el principio de Hund a cada elemento:

En el Na hay **un solo** electrón en el orbital 3s, así que este es el **electrón desapareado**.

En el Fe hay 6 electrones repartidos en los 5 orbitales 3d, por lo que hay 4 orbitales con un solo electrón y el quinto orbital contiene dos electrones apareados. El Fe tiene por tanto **4 electrones desapareados**.

En el As hay 3 electrones repartidos en los tres orbitales 4p, por lo que los **tres electrones** estarán **desapareados**.

En el Ce hay 2 electrones en los siete orbitales 4f, por lo que los **dos electrones** estarán **desapareados**.

- En un recipiente cerrado de 4 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 6,50 g de I_2 y 0,30 g de H_2 . El recipiente se calienta produciéndose la reacción: $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$
 - Cuando se alcanza el equilibrio a 430 °C, determine la presión total en el recipiente sabiendo que la constante K_c tiene el valor de 54,3.
 - Calcule la presión parcial del I_2 en el equilibrio a temperatura de 430 °C.

Como se necesitarán en los cálculos, se hallan las concentraciones iniciales de I_2 y de H_2 :

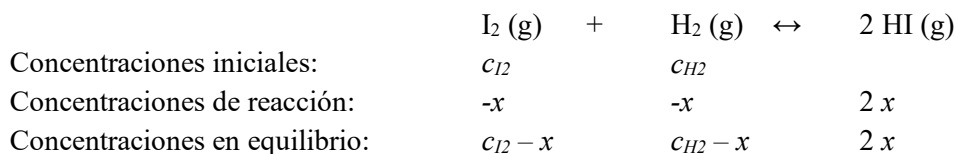
$$c_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{V} = \frac{m_{I_2}}{M_{I_2} \cdot V} = \frac{6,50}{(2 \cdot 126,9) \cdot 4} = 6,403 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

$$c_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2} \cdot V} = \frac{0,30}{(2 \cdot 1,01) \cdot 4} = 3,713 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

En el proceso descrito, como puede observarse, el número de moles gaseosos en la reacción es invariable pues se consumen tantos moles de yodo e hidrógeno como moles se forman de HI. Dado que no cambia el número de moles totales durante el proceso, la presión no cambia en la reacción y la presión en el equilibrio es la misma que la inicial. Podemos aplicar la ley de los gases ideales a las condiciones iniciales, utilizando la ley de Dalton de las presiones parciales (no se ponen unidades en los cálculos intermedios entendiéndose que son las habituales):

$$P_T = P_{I_2} + P_{H_2} = \frac{(n_{I_2} + n_{H_2}) \cdot RT}{V} = (c_{I_2} + c_{H_2}) \cdot RT = (6,403 \cdot 10^{-3} + 3,713 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,082 \cdot (430 + 273) = 2,51 \text{ atm.}$$

Para encontrar la solución al segundo apartado, planteamos el equilibrio, utilizando concentraciones:



Como se observa en este equilibrio, debemos calcular el valor de x para determinar la concentración final del I_2 gas. Esto se debe hacer resolviendo la ecuación que determina la aplicación de la fórmula que relaciona K_c con las concentraciones:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{(2 \cdot x)^2}{(6,403 \cdot 10^{-3} - x) \cdot (3,713 \cdot 10^{-2} - x)} = 54,3$$

La expresión anterior lleva, con un poco de álgebra, a la ecuación cuadrática:

$$4 \cdot x^2 = 54,3 \cdot (2,377 \cdot 10^{-4} - 4,353 \cdot 10^{-2} \cdot x + x^2) = 54,3 \cdot x^2 - 2,364 \cdot x + 1,291 \cdot 10^{-2} \Rightarrow 50,3 \cdot x^2 - 2,364 \cdot x + 0,01291 = 0$$

Que tiene las soluciones:

$$x = \frac{2,364 \pm \sqrt{2,364^2 - 4 \cdot 50,3 \cdot 0,01291}}{2 \cdot 50,3} = \frac{2,364 \pm 1,729}{100,6}; x_+ = 0,04069; x_- = 6,312 \cdot 10^{-3}.$$

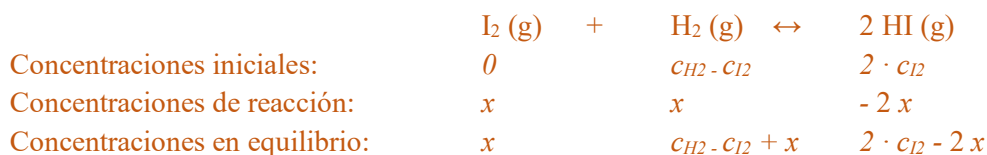
De las dos soluciones, la primera no es válida, pues se consumiría más I_2 del disponible, sino la segunda, consumiéndose la casi totalidad del I_2 . (Como se observa, en estos ejercicios conviene utilizar suficientes cifras significativas porque los resultados pueden dar valores muy próximos a las cantidades disponibles, en especial si el equilibrio está muy desplazado.)

Por lo que la concentración final del I_2 y la presión parcial son inmediatas:

$$c_{eqI_2} = c_{I_2} - x = 6,403 \cdot 10^{-3} - 6,312 \cdot 10^{-3} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow P_{I_2} = c_{eqI_2} \cdot RT = 9,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,082 \cdot 703 = 0,00524 \text{ atm.}$$

Esta solución es compatible con el hecho de que la reacción está muy desplazada a la derecha, dado el valor de la constante de equilibrio, y también porque hay H_2 en notable exceso, lo que implica que se consuma más I_2 del que sería el caso si ambos reactivos estuvieran en una relación más equilibrada.

Hay una forma alternativa de plantear esta segunda parte y que es útil cuando un equilibrio está muy desplazado, como este, y es utilizar el principio de que se llega al mismo estado de equilibrio se parta de la situación que sea para unas mismas cantidades de reactivos o productos. Así que podemos suponer que la reacción ya ha tenido lugar por completo, consumiéndose todo el reactivo limitante, y a partir de ahí ver cuánto producto debe descomponerse para llegar al equilibrio. Esto supone reescribir el equilibrio de esta otra manera, en la que la reacción transcurre hacia la izquierda:



Poniendo datos, podemos resolver igual que antes la ecuación que determina la aplicación de la fórmula que relaciona K_c con las concentraciones:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{(2 \cdot 6,403 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot x)^2}{x \cdot (3,713 \cdot 10^{-2} - 6,403 \cdot 10^{-3} + x)} = 54,3$$

La expresión anterior lleva a la ecuación cuadrática:

$$54,3 \cdot x \cdot (x + 0,03073) = 4 \cdot x^2 - 0,05122 \cdot x + 1,64 \cdot 10^{-4} \Rightarrow 50,3 \cdot x + 1,72 \cdot x - 1,64 \cdot 10^{-4} = 0$$

Que tiene la solución (solo tiene sentido según el planteamiento la solución positiva):

$$x = \frac{-1,72 + \sqrt{1,72^2 + 4 \cdot 50,3 \cdot 1,64 \cdot 10^{-4}}}{2 \cdot 50,3} = \frac{-1,72 + 1,7296}{100,6}; x_+ = 9,5 \cdot 10^{-5}.$$

Solución que, dentro de los “errores” de redondeo es similar a la obtenida en el otro proceso.

3. a. Razone de manera justificada si será ácido o básico el pH que se espera en sendas disoluciones de estas sustancias: K_2CO_3 , NH_4Cl , $CsOH$, H_2O_2 .

b. Indique el material y procedimiento para realizar una valoración de una disolución de HCl, de concentración desconocida, utilizando una disolución de concentración conocida de NaOH.

En la primera disolución, de **carbonato de potasio**, se produce la disociación: $K_2CO_3 \rightarrow 2 K^+ + CO_3^{2-}$

El catión K^+ no puede producir hidrólisis pues la reacción $K^+ + 2 H_2O \leftrightarrow K(OH) + H_3O^+$ está totalmente desplazada a la izquierda dado que el hidróxido de potasio es una base fuerte. Estos cationes simplemente se hidratan.

El catión carbonato, por el contrario, sí produce la hidrólisis: $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$, e incluso una segunda hidrólisis: $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$. Tanto el anión hidrógenocarbonato como el ácido carbónico son ácidos débiles, por lo que las reacciones en sentido hacia la izquierda están poco desplazadas (según las condiciones de la disolución) y por tanto la concentración de aniones OH^- será apreciable. La disolución **será básica**.

El **cloruro de amonio** se disocia en la disolución: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

El catión amonio produce hidrólisis pues en la reacción con el agua se produce amoníaco, según el equilibrio: $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$. El amoníaco es una base débil y este equilibrio está poco desplazado a la izquierda, por lo que en la disolución aparecerán iones H_3O^+ .

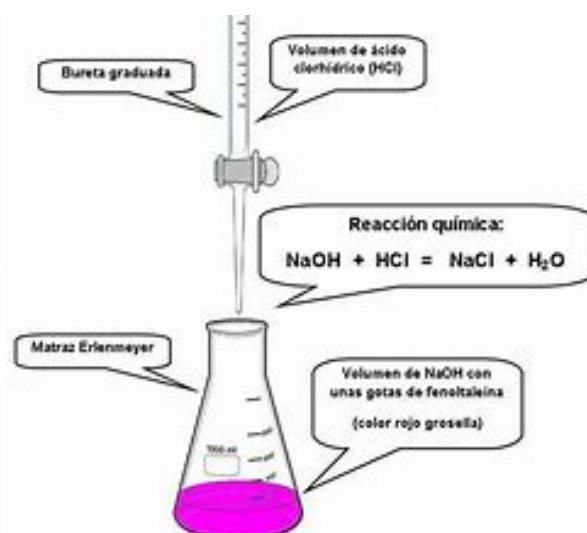
El anión cloruro, por otra parte, no puede producir hidrólisis, pues el equilibrio: $Cl^- + H_2O \leftrightarrow HCl + OH^-$ está totalmente desplazado a la izquierda pues el ácido clorhídrico es un ácido fuerte. Por consiguiente, la disolución **será ácida** como consecuencia de los iones producidos en la hidrólisis del catión amonio.

En la tercera disolución, el **CsOH** es un hidróxido alcalino que se disocia según: $CsOH \rightarrow Cs^+ + OH^-$ y además es una base fuerte, por lo que el catión Cs^+ permanecerá en disolución sin dar hidrólisis, solo hidratándose como hacía el K^+ en el primer caso, y el OH^- produce una disolución **fuertemente básica**.

La disolución de **H_2O_2** no produce iones (el peróxido de hidrógeno es una sustancia covalente molecular y lo más que pasará será su autoionización, de manera análoga al agua, que puede suponerse irrelevante a efectos cuantitativos) y por lo tanto tampoco producirá hidrólisis y la disolución **será neutra**.

Para responder a la segunda parte, habrá que hacer un procedimiento de laboratorio, basado en una neutralización del ácido y la base, como se relata a continuación y se muestra en la imagen.

Se mide con una **probeta** una cantidad dada de disolución de NaOH, lo más exactamente posible (por ejemplo 20 mL), vertiendo con cuidado desde el recipiente con la base, para lo que puede ser necesario un **embudo** y **cuentagotas**. Este contenido se vierte a continuación en un **vaso de precipitados**, o en un **matraz Erlenmeyer**, y se añaden unas gotas de **indicador**, como fenolftaleína (muy adecuada para la identificar el punto de equivalencia de un ácido fuerte y una base fuerte pues el cambio de color es notable y se produce próximo a pH neutro). El contenido se remueve, lo que hará que la disolución tome un intenso color rosado uniforme.



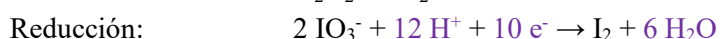
Con la ayuda de otro embudo, se carga con la disolución del ácido una **bureta** de capacidad suficiente (por ejemplo, de 50 mL), y se enrasa convenientemente en el 0, después de llenar el pico de la bureta dejando caer algo de ácido y cerrando la llave (el ácido que cae de la bureta se recoge en otro vaso de precipitados). A continuación, se pone el vaso de precipitados con la disolución de la base bajo el pico de la bureta y se abre la llave dejando gotear poco a poco mientras se remueve el contenido del vaso de precipitados con una **varilla agitadora**. A medida que se produce la neutralización de la base, el color rosado de esta se irá atenuando. Conviene tener precaución y disminuir el ritmo de caída del ácido porque el cambio de color es bastante brusco. Cuando queda poco para la neutralización, al caer el ácido el color desaparece en el entorno de la zona de caída, pero al agitar la disolución retoma un color violeta pálido. Justo en el instante en que desaparezca el color y la disolución se haga incolora en todo su volumen y de manera permanente, se debe cerrar la llave de la bureta y leer el volumen de ácido consumido. En ese momento, y para esta reacción en concreto (la relación estequiométrica es 1:1), se debe cumplir la relación matemática de la valoración:

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$$

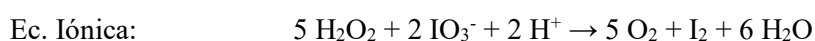
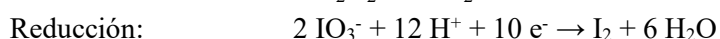
Donde los subíndices B se refieren a la base y los subíndices A al ácido. De ella se puede encontrar la concentración del ácido conocida la concentración de la base y los volúmenes utilizados.

4. a. Ajuste por el método del ion-electrón en medio ácido (sulfúrico) la reacción $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KIO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2$ incluyendo las especies que no se indican.
- b. Defina los conceptos de ánodo y cátodo en una celda galvánica, así como la función del puente salino.

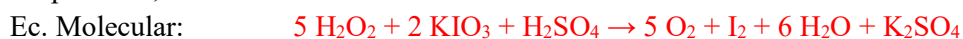
A partir de la inspección de los reactivos, es evidente que el peróxido de hidrógeno se oxida a oxígeno molecular, dado que el O pasa de número de oxidación -1 a número de oxidación 0. Por otra parte, la especie que reduce es el anión clorato que pasa a yodo molecular: el átomo de yodo en el yodato tiene número de oxidación +5 y en el yodo molecular tiene número de oxidación 0. Con esto, las semirreacciones son:



Para obtener la ecuación iónica, tenemos que multiplicar la primera por 5 y sumar, simplificando términos comunes a ambos lados de la ecuación:



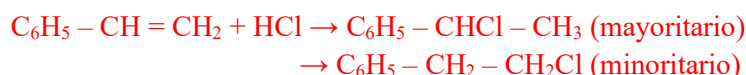
Añadiendo los dos cationes potasio procedentes del yodato y el anión sulfato del ácido sulfúrico que aporta los protones, la ecuación molecular será:



Esta es una pregunta de teoría que puede responderse con los contenidos de cualquier texto: En una celda galvánica o pila, hay dos electrodos, de manera que en cada uno de ellos tiene lugar, de manera separada, una de las semirreacciones redox. El electrodo donde tiene lugar la **semirreacción de oxidación** se denomina **ánodo** y es el electrodo que capta los electrones que libera la especie que se oxida y puede transmitir estos electrones al circuito externo (por tanto, lo forma un metal o elemento conductor como el grafito, o bien el propio metal que se oxida en contacto con una disolución del catión de ese metal). El electrodo donde tiene lugar la **semirreacción de reducción** se denomina **cátodo** y es el electrodo al que llegan los electrones desde el ánodo y este electrodo hace llegar estos electrones a la especie que se reduce (con las mismas consideraciones que antes, pero ahora en reducción). La función del **puente salino** es cerrar el circuito permitiendo que **circule corriente en forma de iones desde uno a otro electrodo** para evitar que se acumule carga en cada electrodo (en el ánodo se acumularía carga positiva pues se pierden electrones, y en el cátodo se acumularía carga negativa pues se ganan electrones). El puente salino contiene una sal con aniones y cationes de similar movilidad, de forma que los iones positivos se trasladan al cátodo y los negativos al ánodo, compensando la carga electrónica que se transmite por el exterior de la pila

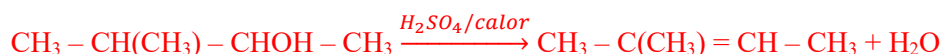
5. a. Escriba la reacción y nombre el producto o los productos obtenidos en los procesos que se dan a continuación:
- 1) Adición de HCl al feniletano (estireno).
 - 2) Eliminación de agua (deshidratación) del 3-metilbutan-2-ol.
 - 3) $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 - 4) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{KMnO}_4}$
- b. Escriba y nombre un isómero de posición, uno de cadena, y uno de función, del compuesto 3-clorobutanol.

En el apartado 1 de la primera parte tendremos una reacción de adición al doble enlace del eteno, en la que hay dos posibles productos. Aplicando la regla de Markovnikov uno de ellos es mayoritario:



El producto mayoritario es el **1-cloro-1-feniletano** mientras que el minoritario es el **1-cloro-2-feniletano**.

En el apartado 2 se tendrá una deshidratación en la que el H que se elimina es del C adyacente al carbono de la función alcohol y que contiene menos H (regla de Saytzeff). En el proceso se forma un doble enlace:



El producto, aparte del **agua**, será el **2-metilbut-2-eno**.

En el apartado 3 se tiene una reacción de sustitución nucleófila en la que el grupo saliente es el Cl^- y el entrante es el OH^- :



Los productos son el **propan-2-ol** (isopropanol) y **cloruro de potasio**.

En el apartado 4 se tiene una oxidación de un alcohol primario. Si la reacción se detiene en el primer paso se obtendrá un aldehído, pero si progresa en un segundo paso se obtendrá un ácido:



Los productos obtenidos serían: en el primer paso el **propanal** y en el segundo paso el **ácido propanoico**.

Para responder a la segunda parte del ejercicio, escribimos primero la fórmula del compuesto original para poder describir cómo podemos construir los isómeros pedidos: $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$. Esta pregunta es de respuestas abiertas, así que basta con dar un ejemplo de los posibles.

Un isómero de **posición** conserva la misma cadena carbonada principal y tipo de función, pero cambia la posición de algún radical. En este caso cambiaría la posición del cloro, y solo puede cambiar al carbono 3 o al 4 (si cambiara al carbono 1 la función sería otra: un cloruro de ácido). Tendríamos entonces, por ejemplo:



Un isómero de **cadena** tiene una estructura carbonada distinta. En este caso, de una cadena lineal podríamos tener una ramificada:



Un isómero de **función** tiene una función distinta a la original. El compuesto original es un aldehído, así que podríamos tener como isómero una cetona:



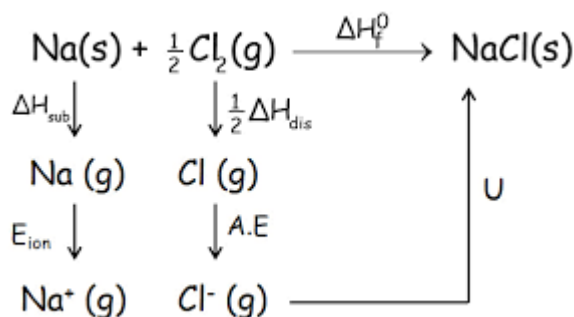
6. a. Defina energía de red.

b. La determinación experimental de la afinidad electrónica es complicada y suele determinarse de modo indirecto. Construya el ciclo de Born-Haber para la formación del NaCl a partir de sus elementos y calcule la afinidad electrónica del Cl sabiendo que la energía de red del NaCl tiene el valor de $-765,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; la energía de sublimación del Na vale $107,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; la energía de disociación del Cl_2 vale

239,2 kJ·mol⁻¹; la energía de ionización del Na vale 495,0 kJ·mol⁻¹; la variación de entalpía de formación estándar del NaCl (s) a partir de sus elementos es -411,0 kJ·mol⁻¹.

La primera parte de este ejercicio es sobre contenidos teóricos que pueden encontrarse en cualquier texto: La energía de red en un compuesto iónico es la energía que se desprende cuando se forma un mol de compuesto a partir de los iones necesarios, en estado gaseoso y muy separados entre sí, y estos se reúnen para formar la red cristalina por su propia interacción electrostática, formando el sólido cristalino iónico. La magnitud de esta energía informa de la estabilidad de la red y cuanto mayor sea su valor absoluto (siempre es negativa) más estable es el compuesto iónico.

En la segunda parte del ejercicio debemos aplicar el ciclo de Born Haber para encontrar el valor de una de las magnitudes que intervienen. Al margen se detalla este ciclo en concreto, y la relación matemática que debe cumplir es que la variación de entalpía de reacción en el proceso directo debe ser igual a la suma de todos los procesos que llevan de los reactivos al producto de forma indirecta:



$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{sub}} + E_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \text{A.E.} + U$$

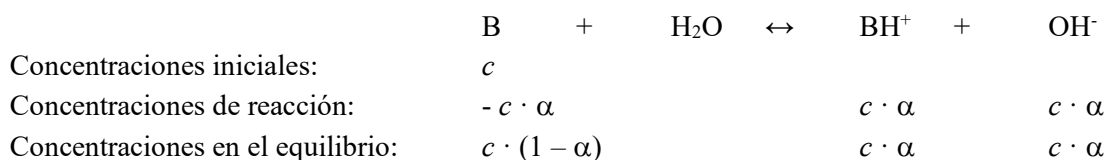
Despejando lo que nos piden y poniendo valores (todo ello se hace en kJ·mol⁻¹ para evitar poner explícitamente las unidades):

$$\text{A.E.} = \Delta H_f^0 - \Delta H_{\text{sub}} - E_{\text{ion}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} - U = -411 - 107 - 495 - 0,5 \cdot 239,2 - (-765) = -367,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Puede compararse con valores tabulados que dan para el Cl el valor de -349,5 kJ·mol⁻¹. Este cálculo indirecto depende de la precisión de los datos del resto de magnitudes.

7. a. Se prepara una disolución 0,1 M de anilina (aminobenceno), cuya $K_b = 7,4 \cdot 10^{-10}$. Calcule el pH de esta disolución y el grado de disociación.
 b. Calcule el volumen de una disolución de NaOH 0,1 M que habría que utilizar para preparar 1 L de disolución con pH igual al calculado en el apartado a.

En el primer apartado tenemos un equilibrio de disociación ácido-base a partir de una base débil. Si denominamos, por simplicidad a la anilina como B, podemos representar el equilibrio como:



Con lo anterior, dado que nos dan el valor de K_b , y asumiendo que la anilina está poco ionizada y α tiene un valor pequeño, menor de 0,05 para poder hacer aproximaciones:

$$K_b = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx c \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 8,6 \cdot 10^{-5}.$$

Valor que justifica el que se pueda hacer la aproximación anterior.

Por lo tanto, el pH será, teniendo en cuenta el producto iónico del agua:

$$\text{pH} = -\log([H_3O^+]) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{[OH^-]}\right) = 14 + \log(c \cdot \alpha) = 14 + \log(0,1 \cdot 8,6 \cdot 10^{-5}) = 14 - 5,07 = 8,93.$$

Es decir, la disolución es ligeramente básica, como es de esperar en mayor o menor grado en las aminas.

En cuanto a la segunda parte del ejercicio: tenemos un proceso de dilución en el que se mantiene constante el número de moles de la base (está totalmente disociada por ser el NaOH una base fuerte). La concentración de NaOH será la calculada en el primer apartado $[OH^-] = c \cdot \alpha = 8,6 \cdot 10^{-6} M$. Deberá cumplirse entonces:

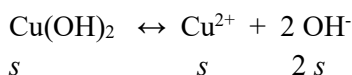
$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{1 L \cdot 8,6 \cdot 10^{-6} M}{0,1 M} = 8,6 \cdot 10^{-5} L = \mathbf{0,086 mL}.$$

Como se ve, se necesita apenas una gota de esta disolución 0,1 M de NaOH diluida en 1 L de disolución para tener una disolución con el pH equivalente a la disolución de anilina del primer apartado.

[Dada la dificultad para realizar en la práctica el proceso anterior en un solo paso (es muy difícil medir ese volumen con el instrumental habitual del laboratorio), el procedimiento se puede hacer en dos fases: se miden con la probeta 8,6 mililitros (cantidad fácilmente medible) de la disolución 0,1 M de NaOH y se diluyen en 1 L, de forma que la concentración de esta disolución intermedia será $c_3 = 8,6 \cdot 10^{-3} L \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 8,6 \cdot 10^{-4} M$. Ahora se hace una segunda dilución cogiendo 10 mL de esta disolución intermedia y se prepara 1 L de disolución final, que si se hacen los cálculos oportunos tendrá la concentración deseada. Normalmente, las diluciones extremas deben realizarse en varios pasos, cada uno de un factor 100 aproximadamente.]

8. a. Calcule la solubilidad en agua del $Cu(OH)_2$ sabiendo que su constante o producto de solubilidad es $K_s = 1,0 \cdot 10^{-19}$. Exprese el resultado en mg/L.
- b. Determine cuánto podrá valer la solubilidad del $Cu(OH)_2$ a $pH = 3,0$
- c. Calcule la solubilidad del $Cu(OH)_2$ en una disolución 0,1 M de $CuSO_4$.

En el apartado primero, el cálculo de la solubilidad es inmediato si se plantea el equilibrio de solubilidad mediante la disociación de la sal como:



Donde s es la solubilidad en $\text{mol} \cdot L^{-1}$. De esta manera, tenemos la relación:

$$K_s = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{4}} = 2,92 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

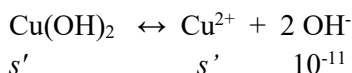
Para expresar la solubilidad en las unidades pedidas, debemos tener en cuenta la masa molar de la sustancia:

$$s = \frac{2,92 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{1 L} \cdot \frac{[63,55 + 2 \cdot (1,01 + 16)] g}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 g} = \frac{0,0285 \text{ mg}}{1 L}$$

La solubilidad pedida es **0,0285 mg/L**. Como se ve, es una sustancia muy poco soluble.

La solubilidad de ciertas sales puede depender de iones comunes, o como en este caso del pH, ya que, por el producto iónico del agua, el pH implica la concentración del anión hidróxido. En este caso el $pH = 3$ implica que el pOH tiene el valor $pOH = 14 - pH = 14 - 3 = 11$. Y por tanto $[OH^-] = 10^{-11}$.

Si se plantea con estos valores el equilibrio de solubilidad:

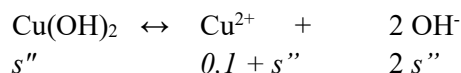


Si se lleva este valor a la definición del producto de solubilidad para este caso, se tendrá en este equilibrio:

$$K_s = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s' \cdot (10^{-11})^2 \Rightarrow s' = \frac{K_s}{10^{-22}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{10^{-22}} = 1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

Esto significa **que puede disolverse todo el hidróxido que se quiera** (1000 moles es una cantidad inusitada que equivaldría a unos 100 kg, lo que materialmente es imposible), porque la concentración de OH^- va a tener un valor muy bajo de manera que la concentración del catión cobre puede ser muy alta. En estas condiciones, el hidróxido de cobre(II) pasa de ser muy poco soluble a ser totalmente soluble (dicho de otra manera, la concentración de catión cobre(II) puede tomar valores muy altos).

En el tercer caso, tenemos un ion común, el Cu^{2+} que aporta ya la disolución de sulfato de cobre. Teniendo en cuenta la concentración que supone esta otra sal, tendremos en el equilibrio de solubilidad:



Suponiendo que la nueva solubilidad, s'' sea despreciable respecto a 0,1, tendremos que se cumplirá como aproximación la relación:

$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (s'' + 0,1) \cdot (2 \cdot s'')^2 \approx 0,1 \cdot 4 \cdot s''^2 \Rightarrow s'' = \sqrt{\frac{K_s}{0,4}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{0,4}} \\ &= 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Como se ve, además de que la aproximación está justificada, el efecto del ion común hace que la solubilidad *disminuya* en un factor 1000 respecto a la solubilidad en agua pura.

9. a. En una cuba electrolítica se depositan 2,52 g de plata en un electrodo que contiene una disolución de nitrato de plata al paso de una determinada carga eléctrica. En una segunda cuba electrolítica conectada en serie con la anterior, se tiene una disolución de un catión trivalente del que se depositan 0,21 g. Determine qué elemento metálico se ha depositado en la segunda cuba.

b. Si en la cuba electrolítica del apartado **a** se dispone de 300 mL de la disolución 0,1 M de nitrato de plata, calcule durante cuánto tiempo podrá circular una corriente constante de 1 A para depositar el 95 % del contenido en catión plata.

En cubas electrolíticas conectadas en serie la cantidad de electricidad que pasa por ellas es la misma, es decir: el número de moles de electrones es igual para ambas cubas y por tanto se han depositado igual número de equivalentes en ambas cubas. Para identificar el elemento metálico pedido necesitamos saber su masa atómica. Utilizando la ley de Faraday, se deberá cumplir entonces:

$$\frac{m_{Ag} \cdot n_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{m_X \cdot n_X}{M_X} \Rightarrow M_X = \frac{m_X}{m_{Ag}} \cdot \frac{n_X}{n_{Ag}} \cdot M_{Ag} = \frac{0,21}{2,52} \cdot \frac{3}{1} \cdot 107,87 = 26,97.$$

Por lo que, consultando la tabla periódica deducimos que se trata del **aluminio**.

Para resolver el segundo apartado, debemos deducir primero cuántos moles de plata se deben depositar y a partir de este dato aplicar nuevamente la ley de Faraday para calcular el tiempo:

La cantidad de plata depositada debe ser:

$$n = 95 \% \cdot c \cdot V = 0,95 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,0285 \text{ mol}.$$

Y, por tanto:

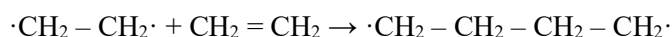
$$n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_e} \Rightarrow t = \frac{n \cdot F \cdot n_e}{I} = \frac{0,0285 \cdot 96490 \cdot 1}{1} = 2750 \text{ s} = 45,83 \text{ min}.$$

10. a. Describa el proceso de polimerización del eteno para dar polieteno (polietileno).

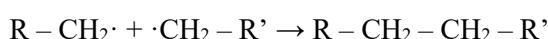
b. Indique cómo se realiza la formación de un poliéster y escriba la reacción de polimerización del ácido 3-hidroxipropanoico. Indique la estructura de la unidad que se repite.

En la primera parte se trata de desarrollar contenidos teóricos que se encuentran en cualquier texto. De forma resumida:

El eteno tiene un doble enlace: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. El doble enlace puede romperse, bien mediante luz UV o mediante peróxidos, formándose la especie radicalica $\cdot\text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$ que es muy reactiva y puede atacar a otra molécula de eteno:



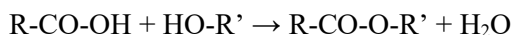
El proceso continuará, formándose una cadena de grupos $-\text{CH}_2-$ que tiene extremos con electrones desapareados. La reacción finaliza cuando un radical libre se une a otro radical libre, neutralizándose ambos, de manera esquemática:



El proceso de polimerización radicalico no es fácilmente controlable y las cadenas tendrán longitudes muy variables, y además si no se controla puede ser de velocidad muy alta o incluso explosiva.

Según las condiciones del proceso puede obtenerse un polieteno de baja densidad (en condiciones normales) o de alta densidad (utilizando catalizadores adecuados) con una estructura más ordenada y por tanto más rígido y con mayor temperatura de fusión.

En la segunda parte, tenemos que describir otro método de polimerización mediante la formación de enlaces éster, para lo que se requiere que los monómeros tengan funciones alcohol y ácido (o haluro de ácido). Si nos limitamos al caso de alcohol y ácido, para que se forme el poliéster se necesita que o bien un monómero tenga las dos funciones en la cadena, o bien intervengan dos monómeros: un diol y un diácido (este último caso es lo más habitual). En cualquier caso, en el proceso se liberan moléculas de agua, pues al formarse el enlace éster se pierde el OH del ácido y el H del alcohol, como se muestra en el esquema genérico:



En el caso que se indica en este ejercicio, tenemos una sustancia bifuncional que tiene en un extremo de la cadena una función alcohol y en el otro extremo una función ácido. Cuando reacciona una molécula con otra, se tendrá la reacción de esterificación:



Como la molécula resultante tiene todavía un extremo alcohol y otro ácido, el proceso podrá continuar por ambos lados, ampliándose la cadena. La unidad que se repite será:



[Un ejemplo práctico, similar al expuesto, es el del polímero formado a partir del ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico): $OH-CH(CH_3)-COOH$, que es un isómero de posición del compuesto que da el enunciado, y que forma el polímero denominado poliácido láctico, PLA, que es el termoplástico componente del material que usan las impresoras 3D habituales. La unidad que se repite es parecida a la dada arriba, pero ramificada: $-O-CH(CH_3) - CO-$.

Como el ácido láctico es una especie quiral, en realidad se pueden obtener dos estructuras distintas como se dan abajo, según la orientación del grupo $-CH_3$]

