

## SOLUCIONES A LA PRUEBA 2 DE ENTRENAMIENTO PARA LA EBAU 2020 - QUÍMICA

- Describe el significado de los números cuánticos en el modelo mecanocuántico y su relación con el concepto de orbital atómico.
  - Enuncie el principio de indeterminación de Heisenberg.
  - Indique justificadamente el número de electrones con números cuánticos  $l = 1$ ,  $m_l = +1$ , que tiene el átomo de Zn en su estado fundamental.

Las dos primeras preguntas del ejercicio son de carácter teórico cuyos contenidos pueden encontrarse en cualquier texto.

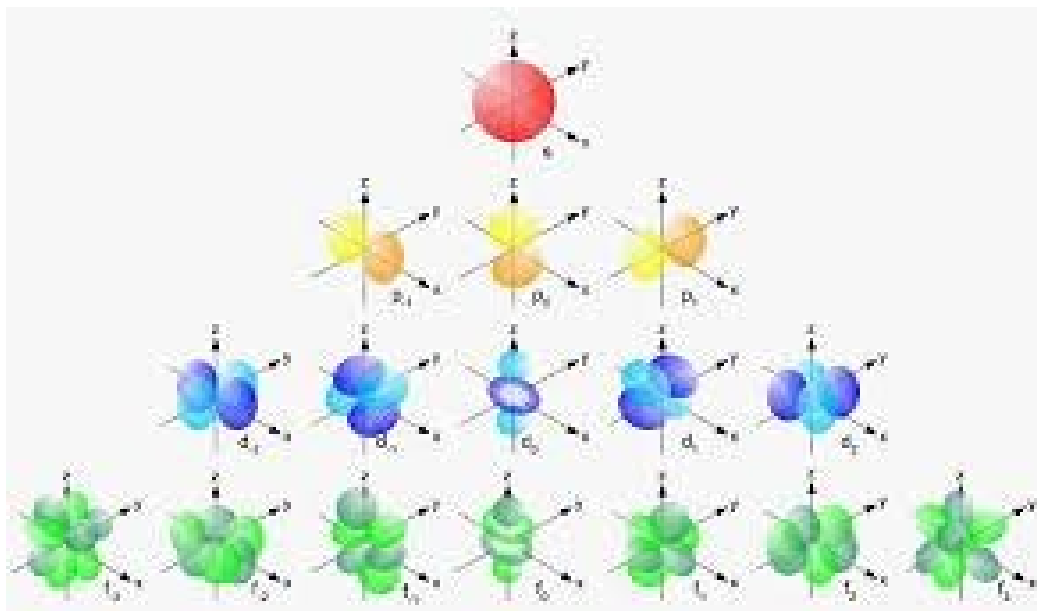
En el modelo mecanocuántico moderno, los números cuánticos surgen como ciertos números que permiten la resolución de la ecuación de ondas de Schrödinger. Con los valores adecuados de estos números, se obtiene la función de onda que describe el estado de un electrón en el átomo para un valor definido de su energía. La relación matemática entre la energía y la función de onda responde a una ecuación compleja de resolución posible solo en ciertas situaciones (por ejemplo, para el átomo de hidrógeno) y que puede representarse como:  $H \Psi = E \cdot \Psi$ . Donde  $H$  es un operador matemático (relacionado con las energías potencial y cinética) que actúa sobre la función de ondas,  $\Psi$ . La función de ondas tiene valores complejos, pero su cuadrado está relacionado con la probabilidad de encontrar el electrón en una posición dada (la función se suele normalizar de manera que la suma de su cuadrado en todo el espacio valga la unidad).

Las soluciones,  $\Psi$ , de esta ecuación dependen de tres números enteros que, por correspondencia con los conceptos cuánticos de Bohr y Sommerfeld, son:

**Número cuántico  $n$** : Puede tomar valores enteros desde 1 en adelante. Este número se relaciona con el **tamaño** o alcance de la región donde puede estar el electrón. Es decir, valores de  $n$  mayores indican volúmenes mayores.

**Número cuántico  $l$** : Puede tomar valores enteros desde 0 hasta  $n - 1$ . Este número se relaciona con la geometría espacial o **forma** de la región donde puede estar el electrón. Para  $l = 0$  la geometría es esférica. Para  $l = 1$  la geometría es de dos lóbulos alargados siguiendo un eje y enfrentados anulándose en el origen (donde estaría el núcleo atómico). Para  $l = 2$  la geometría es de dos pares de lóbulos semejantes a los anteriores y perpendiculares entre sí (hay otra solución que es un par de lóbulos y un toro alrededor del eje de estos lóbulos). Para  $l = 3$  la geometría es más compleja, como se muestra en los diagramas dados abajo.

**Número cuántico  $m$**  (o también escrito  $m_l$ ): Puede tomar valores enteros desde  $-l$  hasta  $+l$ , incluyendo el 0. Este número se relaciona con la **orientación espacial** de las regiones dadas por  $l$ , como se muestra abajo.



Dados tres valores concretos de estos tres números cuánticos, la función de ondas nos representa un orbital, o región del espacio donde es posible encontrar un electrón (dado el carácter probabilístico, es conveniente decir que la posibilidad de encontrar el electrón es superior a un 90 %). Sin embargo, en un orbital pueden realmente encontrarse hasta dos electrones, y esto es así porque falta un cuarto número cuántico, que no sale de la ecuación de ondas de Schrödinger sino de la corrección relativista de esta ecuación que formuló Dirac, y en la que el cuarto número, representado por  $s$ , se denomina espín y puede tener dos valores posibles:  $+1/2$  y  $-1/2$ , razón por la que los dos electrones que puede haber en un orbital deben diferenciarse en este número cuántico.

Los orbitales con  $l = 0$  se denominan habitualmente orbitales  $s$ , los orbitales con  $l = 1$  se denominan orbitales  $p$ , los de  $l = 2$  se denominan orbitales  $d$  y los de  $l = 3$  se denominan orbitales  $f$ .

El principio de indeterminación de Heisenberg tiene que ver con que la materia puede comportarse como partícula o como onda y esta dualidad hace que exista una cierta “imprecisión” en las magnitudes que determinan esta partícula ya que las ondas requieren una cierta extensión espacial (este principio también puede ampliarse a la radiación pues la radiación también tiene comportamiento como partícula). Cuando se analiza la posición y la velocidad (en realidad el momento lineal, que es el producto de la masa por la velocidad) de una partícula, el principio establece que no puede darse simultáneamente y con total precisión la posición y el momento. (Lo mismo ocurre con la energía y el tiempo durante el que mantiene esta energía). Si se representa por  $\Delta x$  la imprecisión o indeterminación en la posición y  $\Delta p$  la indeterminación en el momento (en la dirección  $x$ , pues debe recordarse que son conceptos vectoriales), el principio de indeterminación de Heisenberg establece que su producto no puede ser nulo, sino que debe valer:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4 \cdot \pi}$$

Y si se considera la energía y el tiempo se obtiene una relación similar:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4 \cdot \pi}$$

Debe aclararse que sí es posible determinar con total precisión una de esas magnitudes (si consideramos la magnitud  $i$ , entonces  $\Delta i = 0$ ), pero eso implica desconocer el valor de la otra magnitud emparejada (sea la magnitud  $j$ , entonces  $\Delta j \rightarrow \infty$ ).

Para responder a la tercera pregunta del ejercicio, debemos primero escribir la configuración electrónica del Zn ( $Z = 30$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ .

A partir de estos orbitales, el que se cumpla que  $l = 1$  nos quiere decir que debemos considerar solo los orbitales de tipo  $p$ . Hay tres valores posibles de  $m$  para  $l=1$ , esto significa que hay tres orbitales, de los que solo nos interesa uno de ellos, aquel para el que  $m = +1$ . En cada orbital caben como máximo dos electrones, y todos los orbitales en el Zn están completos. Con esto tenemos que hay un orbital  $2p$  y otro  $3p$  que cumplen las condiciones, por lo que el número de electrones que cumplen lo pedido será 4 electrones con valores  $l=1$  y  $m = +1$ .

2. En un recipiente cerrado de 4 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 0,50 moles de  $\text{PCl}_3$  y 0,30 moles de  $\text{Cl}_2$ . El recipiente se calienta hasta los 300 °C llegándose al equilibrio:



- a. Determine el valor de  $K_p$  y  $K_c$  si la presión total en el equilibrio es 7 atm.
- b. Determine justificadamente cómo evolucionará el equilibrio si:
  - i. Se añade  $\text{Cl}_2$  en el sistema.
  - ii. Se duplica el volumen del recipiente manteniendo la temperatura.
  - iii. Se aumenta la temperatura.
  - iv. Se añade gas neón hasta duplicar la presión, manteniendo la temperatura.
  - v. Se añade un catalizador apropiado.

Para resolver la primera parte del ejercicio debemos plantear el equilibrio, en este caso utilizando como datos los moles, ya que no nos piden dar expresamente el grado de disociación:

	$\text{PCl}_3$ (g)	+	$\text{Cl}_2$ (g)	$\leftrightarrow$	$\text{PCl}_5$ (g)
Moles iniciales:	0,5		0,3		0
Moles que reaccionan:	-x		-x		x
Moles en el equilibrio:	0,5 - x		0,3 - x		x

Como se ve en el esquema anterior, en el equilibrio tenemos un número total de moles:

$$n_T = 0,5 - x + 0,3 - x + x = 0,8 - x.$$

Como nos dan la presión total en el equilibrio, podemos calcular  $x$  de la ecuación de los gases, poniendo todos los datos en las unidades apropiadas:

$$PV = n_T \cdot RT \Rightarrow 0,8 - x = \frac{PV}{RT} = \frac{7 \cdot 4}{0,082 \cdot (273 + 300)} = 0,596 \Rightarrow x = 0,8 - 0,596 = 0,204 \text{ mol.}$$

Con el resultado anterior, tenemos que en el equilibrio los moles de cada componente son:

$$n_{\text{PCl}_3} = 0,5 - 0,204 = 0,296 \text{ mol}; n_{\text{Cl}_2} = 0,3 - 0,204 = 0,096 \text{ mol}; n_{\text{PCl}_5} = 0,204 \text{ mol.}$$

De donde podemos encontrar fácilmente el valor de  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{n_{\text{PCl}_5}/V}{n_{\text{PCl}_3}/V \cdot n_{\text{Cl}_2}/V} = \frac{V \cdot n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{PCl}_3} \cdot n_{\text{Cl}_2}} = \frac{4 \cdot 0,204}{0,296 \cdot 0,096} = 28,72.$$

Y para calcular  $K_p$  podemos utilizar también su definición:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}} = \frac{n_{\text{PCl}_5}RT/V}{n_{\text{PCl}_3}RT/V \cdot n_{\text{Cl}_2}RT/V} = \frac{V \cdot n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{PCl}_3} \cdot n_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{1}{RT} = \frac{K_c}{RT} = \frac{28,72}{0,082 \cdot 573} = 0,611.$$

Para resolver la segunda parte, podemos aplicar el principio de Le Chatelier a cada caso:

En el **primer caso**, si añadimos un reactivo, el equilibrio se desplazará **hacia la derecha** para reducir el cambio producido, consumiendo  $\text{Cl}_2$ . Con esto se generará más producto.

En el **segundo caso**, al aumentar el volumen manteniendo la temperatura, la presión del sistema se reduce, por lo que el equilibrio se desplazará para aminorar el cambio, en el sentido que incremente la presión, lo que supone que se incremente el número de moles gaseosos, y esto significa que el equilibrio se **desplaza hacia la izquierda** ya que por cada mol disociado del producto aparecen dos moles de reactivos.

En el **tercer caso**, el aumentar la temperatura favorece la reacción endotérmica pues entonces el sistema absorbe energía para aminorar el cambio de temperatura. Dado que la reacción, tal como se da, es exotérmica pues la variación de entalpía es negativa, esto significa que la reacción endotérmica es hacia la izquierda, y por tanto en ese sentido deberá desplazarse el equilibrio. Sin embargo, hay que considerar también que, si el volumen es constante como puede suponerse del enunciado, el incremento de temperatura hace que la presión aumente y por tanto esto favorecerá el sentido hacia donde menos moles de gas haya.

Estos sentidos antagónicos hay que sopesarlos y el enunciado *nos debería mencionar si el proceso es a presión o a volumen constante*, pues esto es importante en el caso de los gases. La aplicación general del principio de Le Chatelier nos pide que la respuesta sea que el equilibrio se desplaza **hacia la izquierda**. Esto también será lo que ocurra en el caso de se tuviera el caso de variación de temperatura a presión constante.

En el **cuarto caso**, el neón es un gas inerte que no interviene en la reacción, y aunque sea un gas y la presión total se incremente, las presiones parciales de los gases reaccionantes siguen siendo las mismas y el equilibrio **no puede modificarse**.

En el **último caso**, un catalizador afecta a la velocidad de la reacción, es decir al tiempo que tarda en llegarse al equilibrio, pero **no modifica el estado de equilibrio**.

3. a. En un recipiente vacío de 10 L de capacidad se introduce un mol de cada uno de los reactivos gaseosos A y B. Se determina que la velocidad de reacción a 30 °C tiene el valor  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cuando se repite el experimento utilizando un recipiente de 5 L de capacidad y con las mismas cantidades de reactivos y a la misma temperatura, la velocidad tiene el valor de  $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cuando se realiza de nuevo el experimento con el recipiente de 10 L de capacidad, introduciendo 2 moles de A y 1 mol de B, a 30 °C, la velocidad de reacción a 30 °C toma el valor  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Con estos datos, determine los órdenes parciales de reacción, el orden global y la constante de velocidad con sus unidades.

b. Explique qué es un catalizador y cómo actúa, y ponga un ejemplo del uso de catalizadores en la síntesis de un compuesto químico de interés industrial.

Para resolver el apartado a podemos comparar los experimentos, tomando dos de ellos cada vez, aplicando la definición de la ecuación cinética de la velocidad de reacción:  $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ . Hay que encontrar los valores de  $k$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ , por lo que necesitamos tres ecuaciones.

Si comparamos el primer experimento con el segundo, tenemos:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^\beta}{k \cdot (1/5)^\alpha \cdot (1/5)^\beta} \Rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \Rightarrow 2 = 2^\alpha \cdot 2^\beta$$

Si comparamos el primero con el tercero, se tiene:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^\beta}{k \cdot (2/10)^\alpha \cdot (1/10)^\beta} \Rightarrow 1 = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha \Rightarrow 1 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 0$$

Si este resultado se lleva al primer resultado:

$$2 = 1 \cdot 2^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

Con esto ya se deduce que los órdenes parciales de reacción son 0 para el compuesto A y 1 para el compuesto B. El **orden global** de reacción es  $\alpha + \beta = 1$ .

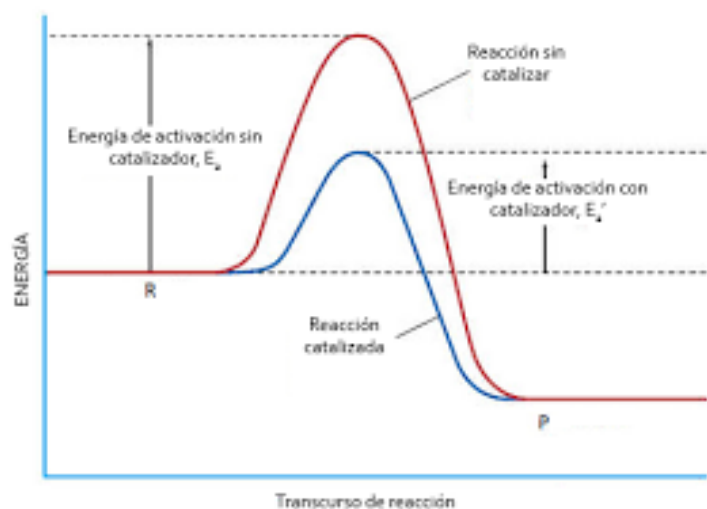
Con estos valores, se puede encontrar el valor de la constante de velocidad utilizando los datos del primer experimento (puede usarse cualquiera de ellos):

$$k = \frac{v}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \cdot \left(\frac{1}{10}\right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Un catalizador es una sustancia que no se consume durante una reacción, pero sí interviene en ella, actuando en alguno de los procesos elementales, regenerándose a continuación.

Dado que la velocidad de una reacción viene limitada por la velocidad del proceso elemental más lento, si el catalizador establece un nuevo mecanismo de reacción, con reacciones que tengan una menor energía de activación, la velocidad de reacción aumentará radicalmente.

Esto se indica en la gráfica de la figura adjunta, en la que se indica que la reacción no catalizada requiere la formación de un complejo activado con una alta energía de activación, sin embargo, en la reacción catalizada se formará otro complejo activado distinto (en el que interviene el catalizador) con una energía de activación sustancialmente menor. Y dado que la velocidad de la reacción depende exponencialmente de esta energía de activación, la velocidad de la reacción catalizada será mucho mayor. La constante de velocidad tiene la relación matemática con la energía de activación dada por:



$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Por lo que se ve que valores pequeños de  $E_a$  (siempre tiene signo positivo) hacen que el factor exponencial se aproxime a la unidad. Y valores altos de  $E_a$  hacen que el valor del factor exponencial se aproxime a 0.

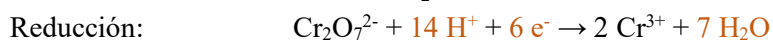
En la industria, dado el interés para que se obtenga la mayor cantidad de producto en el menor tiempo y con el menor coste energético, el uso de catalizadores es fundamental. Un ejemplo es el uso de catalizadores en la obtención de amoníaco. El proceso  $N_2 + 3 H_2 \leftrightarrow 2 NH_3$  requiere altas presiones y alta temperatura para que sea efectivo, pero es relativamente lento. La utilización de catalizadores de hierro con trazas de potasio y aluminio permite rendimientos mayores a presiones y temperaturas más moderadas. También es importante el uso de catalizadores en los procesos de hidrogenación de alquenos y alquinos (y grasas insaturadas, en el ámbito alimentario), que se realizan mediante platino o níquel (la hidrogenación es muy lenta en condiciones no catalizadas y no suele ser viable el aumento de temperatura porque deterioraría los compuestos orgánicos sensibles como los ácidos orgánicos, que sufrirían enranciamientos).

4. a. Ajuste por el método del ion-electrón en medio ácido (sulfúrico) la reacción:

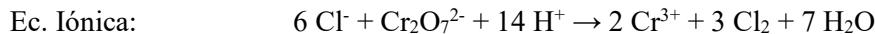
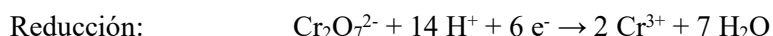


b. Calcule el volumen de cloro gas que puede obtenerse, a 25 °C y 1 atm de presión, a partir de 10 g de cloruro de potasio.

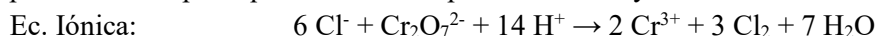
El ajuste de la primera parte se inicia deduciendo las especies que se oxidan y que se reducen. La inspección visual permite deducir que el anión cloruro se oxida a cloro elemento. La especie que se reduce es el anión dicromato, en el que el átomo de Cr pasa de tener número de oxidación +6 a número de oxidación +3 en el catión  $Cr^{3+}$  del sulfato de cromo. Con esto, las semirreacciones que tienen lugar son:



Para obtener ahora la ecuación iónica, debemos multiplicar la primera reacción por 3 y sumar, para que así se correspondan los electrones perdidos y ganados:



Para obtener la ecuación molecular deberemos incluir los iones espectadores que no han intervenido en el proceso redox pero que forman las especies iniciales y finales:



En la segunda parte del ejercicio, debemos realizar un cálculo estequiométrico a partir de la reacción anterior (podría hacerse incluso sin haber ajustado la reacción redox, viendo simplemente que el número de moles de  $Cl_2$  debe ser la mitad de los moles de  $KCl$ ). El cálculo puede hacerse de manera inmediata por factores de conversión y aplicando la ley de los gases ideales. Primero calculamos los moles de  $Cl_2$  obtenidos:

$$n = 10 \text{ g } KCl \cdot \frac{1 \text{ mol } KCl}{(39,1 + 35,45) \text{ g } KCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{2 \text{ mol } KCl} = 0,0671 \text{ mol } Cl_2.$$

Y ahora aplicamos la ley de los gases, utilizando los datos en las unidades adecuadas:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,0671 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25)}{1} = 1,639 \text{ L.}$$

5. a. Nombre, o formule, según el caso, los siguientes compuestos orgánicos:

1) 3-metilbutanona

i)  $CH_3 - CH_2 - CONH - CH_3$

2) 3-hidroxipropenitrilo

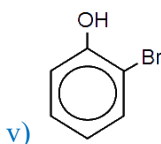
ii)  $CH_2 = CH - CHO - CO - CH_3$

3) Etanoato de 2-cloropropilo

iii)  $CH_3 - CH_2 - NH - CH_2 - C \equiv CH$

4) Fenoxiprop-2-eno

iv)  $CH_3 - CHCl - COOH$



5) Butenodial

b. En la reacción de reducción completa de 1 mol de cierto compuesto orgánico se consumen 3 moles de  $H_2$ . Cuando se prepara una disolución del compuesto original, esta es neutra. El compuesto obtenido tras la reducción completa da una disolución de carácter básico. Cuando se produce la combustión de 1 mol de la sustancia original se obtienen 3 moles de  $CO_2$ . Cuando 1 mol del compuesto original se oxida de manera enérgica con  $KMnO_4$  concentrado, se desprende 1 mol de  $CO_2$ . Deduzca razonadamente de qué compuesto original se trata.

Las respuestas a la primera parte son las siguientes:

- 1)  $CH_3 - CH(CH_3) - CO - CH_3$
- 2)  $CHOH = CH - CN$
- 3)  $CH_3 - COO - CH_2 - CHCl - CH_3$
- 4)  $C_6H_5 - O - CH_2 - CH = CH_2$
- 5)  $OHC - CH = CH - CHO$
- i) N-metilpropanamida
- ii) 3-hidroxipent-4-en-2-ona
- iii) N-etilprop-3-inilamina
- iv) ácido 2-cloropropanoico
- v) 2-bromofenol, 2-bromo-1-hidroxibenceno, o-bromofenol

En la segunda parte, debemos considerar el tipo de reacción que se cita y qué tipo de reactivos y productos están implicados para deducir los grupos funcionales presentes en la sustancia problema (este es un ejemplo de análisis funcional de un compuesto orgánico).

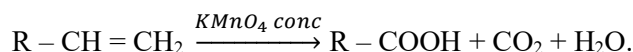
Que la reducción completa consuma 3 moles de  $H_2$  puede significar que hay el equivalente a 3 dobles enlaces, pues cada doble enlace puede asumir un mol de  $H_2$ .

La segunda pista nos dice que en el compuesto original no hay un grupo funcional ácido, ni amina (o amida), que darían carácter ácido o básico, respectivamente.

Sin embargo, tras la reducción sí aparece un grupo amina (que da el carácter básico propio de esta función análoga al amoníaco), así que en el compuesto original hay nitrógeno con una función que no es la amina ni amida (también tienen carácter básico a no ser que estén completamente sustituidas), lo que hace posible una función nitrilo (que implica un triple enlace entre el C y el N), que además requiere dos moles de  $H_2$  para su reducción a amina. Quedaría, por tanto, un doble enlace por justificar.

La pista de la combustión nos está diciendo que la molécula del compuesto orgánico tiene 3 átomos de carbono ya que en la combustión cada uno de ellos forma una molécula de  $CO_2$ .

En la última pista, la oxidación enérgica que libera  $CO_2$  nos indica la presencia de un doble enlace en el extremo de la cadena (este sería el doble enlace que nos quedaba por situar):



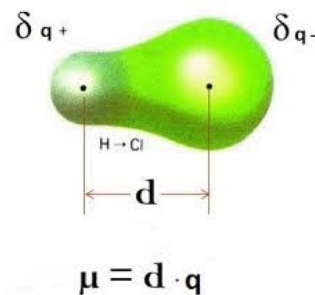
Recapitulando, tenemos una cadena de 3 átomos de carbono, con una función nitrilo y un doble enlace. La sustancia que cumple todo lo dicho es:  $CH_2 = CH - CN$ . Se trata del **propenonitrilo**.

6. a. Defina momento dipolar.

b. Empleando la TRPECV, justifique la geometría y polaridad de estas moléculas:  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $PH_3$  y  $BF_3$ .

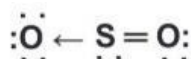


La primera parte del ejercicio es una cuestión de teoría que puede encontrarse en cualquier texto. Brevemente: El momento dipolar es una magnitud física que determina la acción de un dipolo eléctrico en sus inmediaciones, y viene caracterizado por el valor de la carga eléctrica y la separación del dipolo. Un dipolo está formado por dos cargas de igual magnitud,  $q$ , pero signo contrario, separadas una distancia  $d$ , como se muestra en el esquema dado al margen. El valor del módulo del momento dipolar (es un vector) viene dado por  $\mu = q \cdot d$ . En el caso de una molécula diatómica,  $q$  viene dado por el exceso de carga que podemos situar en cada átomo y que depende de la diferencia de electronegatividad entre ambos, y  $d$  es la longitud de enlace entre ambos. En una molécula en la que no hay separación de cargas no hay momento dipolar.

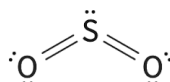


En la segunda parte del ejercicio, debemos primero determinar la estructura de Lewis de los compuestos indicados para deducir los grupos de electrones de enlace o solitarios que rodean al elemento central y de ahí la orientación espacial de estos pares de electrones según la TRPECV. Con esto se puede deducir la geometría de la molécula, y a continuación, según sea la polaridad de los enlaces, deducir la polaridad de la molécula, como se detalla en cada caso a continuación.

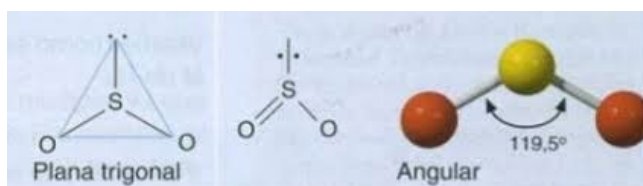
En el caso del **SO<sub>2</sub>** hay que tener en cuenta que podemos construir la estructura de Lewis obligando a que se cumpla el octeto en todos los átomos solo suponiendo que hay un enlace dativo entre el S y un O (esto lleva a que debe existir resonancia pues habrá una estructura equivalente con el otro O):



Pero también se puede hacer la estructura suponiendo el octeto expandido para el S, que es posible porque el S está en el tercer periodo):



En cualquier caso, tenemos dos grupos de electrones de enlace (uno con cada O, sean enlaces simples o dobles) y un par de electrones solitario. Como hay en total tres grupos sobre el S, la geometría que predice la TRPECV para la orientación *de los grupos de electrones* es trigonal plana, y para la molécula será una **geometría angular**, con un ángulo algo menor de 120° debido a la mayor repulsión entre el par solitario sobre los pares de enlace que la de estos últimos entre sí.

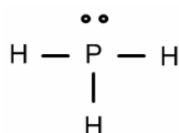


La molécula **será polar** porque los enlaces son polares (el O es más electronegativo que el S) y al formar un ángulo los vectores momento dipolar de cada enlace, su suma vectorial da una resultante no nula.

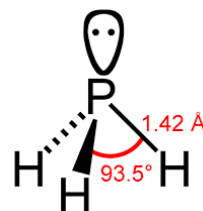
En el caso del **CO<sub>2</sub>**, podemos construir la estructura de Lewis fácilmente imponiendo la regla del octeto: Con lo que vemos que se forman dos grupos electrónicos de enlace sin electrones no compartidos sobre el C, por lo que la TRPECV predice una geometría lineal para la distribución de estos grupos de electrones, formando un ángulo de 180°. La geometría molecular será también **lineal**. Y dado que ambos enlaces son similares, aunque cada uno de ellos es polar (el O es más electronegativo que el C), los momentos dipolares se cancelan mutuamente y la molécula **será apolar**.



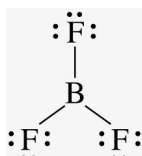
En el caso del **PH<sub>3</sub>**, la estructura de Lewis es inmediata de deducir.



Sobre el P tenemos 4 grupos de electrones, 3 de enlace y uno solitario, por lo que la TRPECV predice una geometría de los grupos electrones tetraédrica, y como solo hay enlaces en 3 de esas direcciones, la geometría molecular será una **pirámide triangular**, con los tres H en la base triangular y el P en el vértice de la pirámide. Los ángulos de enlace serán menores a los  $109,5^\circ$  del ángulo tetraédrico debido a la mayor repulsión del par solitario sobre los pares de enlace que la de estos últimos entre sí. Cada enlace es polar y por tanto los tres vectores momento dipolar deben dar una resultante no nula, por lo que la molécula **es polar**.



En la molécula de **BF<sub>3</sub>**, se tiene el caso peculiar de que el B solo tiene 3 electrones de valencia y por tanto no puede cumplir la regla del octeto, por lo que su estructura de Lewis será:



(Pero también podría pensarse en forzar el cumplimiento de la regla del octeto mediante un doble enlace con un F, lo que daría unas estructuras resonantes, pues puede ser con cualquiera de los tres F:



Pero la contribución de estas estructuras es mínima dado lo poco probable que resulta que el B adquiera carga formal negativa y el F carga formal positiva.)

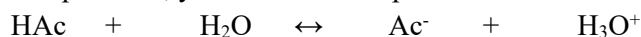
Como ahora solo tenemos 3 grupos de electrones en torno al B, la distribución de los electrones será **trigonal plana** según la TRPECV, y lo mismo para la geometría molecular, con ángulos de enlace de  $120^\circ$ . Los tres enlaces son polares (el F es mucho más electronegativo que el B), pero la simetría hace que los tres vectores momento dipolar se cancelen entre sí dando una resultante nula, por lo que la molécula **es apolar**.



7. **a.** Una disolución de ácido acético tiene un pH de 3,2. Determine la concentración inicial de este ácido y el grado de ionización, conociendo su constante  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**b.** Calcule el volumen de agua que habría que añadir a 100 mL de la anterior disolución para que el pH aumente a 4,0.

Para resolver la primera parte, debemos en primer lugar escribir el equilibrio de ionización del ácido acético, expresando este equilibrio en función de la concentración inicial,  $c$  y el grado de disociación,  $\alpha$ . Por simplicidad, el ácido acético se representará por HAc, y el anión acetato por Ac<sup>-</sup>.



Concentraciones iniciales:

$c$

Concentraciones reaccionantes:

$-c \cdot \alpha$

$c \cdot \alpha$

$c \cdot \alpha$

Concentraciones en el equilibrio:

$c \cdot (1 - \alpha)$

$c \cdot \alpha$

$c \cdot \alpha$

Si ahora relacionamos los datos anteriores con el valor de la constante ácida:

$$K_a = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$



Podríamos hacer la aproximación de que  $\alpha$  es mucho menor que la unidad (el ácido está muy poco disociado) y si luego vemos que  $\alpha$  es menor que 0,05 podremos mantener los cálculos, pero como no tenemos suficiente información, y la constante ácida del acético es moderadamente grande, vamos a resolverlo de manera exacta.

Por otra parte, se sabe que el pH vale 3,2, por lo que se tiene la relación:

$$pH = -\log(c \cdot \alpha) \Rightarrow c \cdot \alpha = 10^{-pH} = 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4}.$$

Combinando las dos relaciones anteriores (hay dos ecuaciones con dos incógnitas), tenemos:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{(c \cdot \alpha) \cdot \alpha}{1 - \alpha} = \frac{6,31 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha = 6,31 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{(6,31 \cdot 10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-5})} = 0,0277 = 2,77 \%$$

Con esto, el cálculo del valor de la concentración inicial es inmediato:

$$c = \frac{6,31 \cdot 10^{-4}}{0,0277} = 0,0228 \text{ M}.$$

Como se ve, la ionización es moderadamente alta porque la concentración del ácido es relativamente baja.

Para resolver la segunda parte, debemos repetir los cálculos para un pH = 4, por lo que ahora se tendrá que  $c \cdot \alpha = 10^{-4}$ .

Ahora se cumplirá (y es evidente que el grado de ionización debe incrementarse):

$$\alpha = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{(10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-5})} = 0,1525 = 15,25 \%$$

$$c = \frac{10^{-4}}{0,1525} = 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Como el enunciado nos plantea una dilución en la que el número de moles de ácido acético se conserva, tendremos la relación:

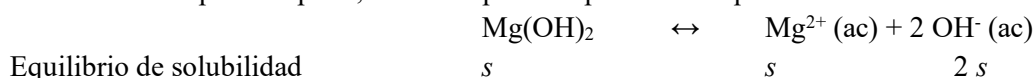
$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{0,0228 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L}}{6,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}} = 3,475 \text{ L}.$$

Dado que el volumen inicial es 0,1 L y debemos diluirlo hasta 3,475 L, deberemos añadir la diferencia: **3,375 L** de agua.

[La gran cantidad de agua que hay que añadir se debe a que, a medida que la añadimos, el ácido se disocia más para evitar el aumento del pH (principio de Le Chatelier). Si el ácido hubiera sido fuerte, un cambio en el pH de 0,8 unidades implicaría que el volumen aumentaría en un factor  $10^{0,8} = 6,3$ ; sin embargo, en este caso se ve que el volumen se incrementa en un factor 34.]

- 8. a.** La solubilidad en agua a 25 °C del hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , tiene el valor de  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Determine el valor del producto de solubilidad,  $K_s$ , a 25 °C.
- b.** Determine el pH de una disolución saturada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a 25 °C.
- c.** Calcule la masa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que precipitará si a 1 L de disolución saturada a 25 °C se le añaden 2 g de  $\text{MgCl}_2$ , sal que es muy soluble.

Para resolver la primera parte, debemos plantear primero el equilibrio de solubilidad de esta sustancia:



Con esto, el producto de solubilidad vendrá dado por:

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1,44 \cdot 10^{-4})^3 = 1,19 \cdot 10^{-11}.$$

Para resolver la segunda parte, basta con ver la relación entre el pH y la concentración del anión hidróxido en la disolución saturada:

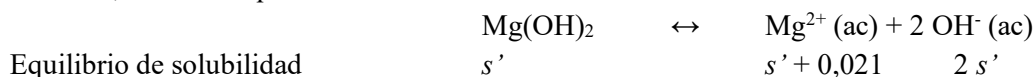
$$pH = 14 - pOH = 14 + \log(2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-4}) = 14 - 3,54 = 10,46.$$

Como se observa, la disolución es bastante alcalina, como es de esperar con un hidróxido, aunque sea relativamente poco soluble como es este caso.

En la tercera parte se tiene el efecto del ion común, ya que, al disolver los 2 g de cloruro de magnesio, los cationes magnesio que aporta esta sustancia soluble implicará un descenso de la solubilidad del hidróxido. Podemos plantear nuevamente el equilibrio con los nuevos datos. Primero calculamos la concentración de  $Mg^{2+}$  que aporta el cloruro:

$$c = \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{(24,31 + 2 \cdot 35,45) \text{ g}} = 0,021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Con esto, el nuevo equilibrio será:



Podemos hacer la suposición de que  $s'$  es mucho menor que 0,021 ya que antes de incluir el cloruro de magnesio ya era mucho menor y ahora debe disminuir. Con lo anterior, podemos reescribir el producto de solubilidad y aplicar el principio de que es una constante de equilibrio y por tanto su valor no puede variar mientras la temperatura sea constante:

$$\begin{aligned} K_s = 1,19 \cdot 10^{-11} &= [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = (s' + 0,021) \cdot (2 \cdot s')^2 \approx 0,021 \cdot 4 \cdot s'^2 \Rightarrow s' = \sqrt{\frac{1,19 \cdot 10^{-11}}{0,084}} \\ &= 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Como se ve, efectivamente la solubilidad ha disminuido en algo más de un factor 10. Y como la disolución inicial estaba saturada en el hidróxido de magnesio, deberá precipitar una cantidad de hidróxido equivalente a la diferencia de estas solubilidades. Escrito directamente como masas:

$$\begin{aligned} m_{prec} &= m_{inic} - m_{fin} = n_{inic} \cdot M_{MgOH} - n_{fin} \cdot M_{MgOH} = (c_{inic} \cdot V - c_{fin} \cdot V) \cdot M_{MgOH} \\ &= (1,44 \cdot 10^{-4} - 1,19 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot (24,31 + 2 \cdot (16 + 1,01)) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 7,71 \cdot 10^{-3} \text{ g}. \end{aligned}$$

[Como se ve, precipita apenas 7,7 mg de hidróxido de magnesio, pero hay que tener en cuenta que la cantidad total de hidróxido de magnesio en 1 L de la disolución saturada es de 8,4 mg, así que precipita el 92 %. Y con ello disminuye el pH, como puede verse del valor de  $s'$ : el nuevo pH sería 9,37.]

**9. a.** Indique de forma razonada, y utilizando los datos que se dan más abajo, si estos procesos son espontáneos:

- i.  $Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow FeCl_3$
- ii.  $MnO_2 + Cl_2 \rightarrow MnO_4^- + Cl^-$
- iii.  $Cr^{3+} + MnO_4^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + Mn^{2+}$

Datos:  $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^0(Cl_2 / Cl^-) = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^0(MnO_4^- / MnO_2) = 0,59 \text{ V}$ ;  $E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,52 \text{ V}$ ;  $E^0(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ;

**b.** Explique, y dibuje, la construcción de una pila galvánica en la que se produzca en las condiciones estándar la reacción global:  $Zn (s) + Cl_2 (g) \rightarrow ZnCl_2 (ac)$ . Identifique el ánodo, el cátodo y dé el potencial estándar de la pila. Datos:  $E^0(Cl_2 / Cl^-) = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0,76 \text{ V}$ .

Una forma de comprobar la espontaneidad es construir conceptualmente la pila correspondiente y comprobar si el potencial de la pila es positivo (entonces la reacción es espontánea) o negativo (entonces no es espontánea). El potencial de la pila se calcularía, utilizando los potenciales de reducción, como:

$$E^0_{pila} = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo}$$

Donde el subíndice *cátodo* se refiere al proceso de reducción y *ánodo* al de oxidación.

Con esto, tenemos para cada caso:

En el **i)** el ánodo corresponde al proceso del hierro y el cátodo al cloro, con lo que:

$$E^0_{pila} = E^0(Cl_2 / Cl^-) - E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 1,36 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,59 \text{ V}.$$

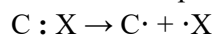
Con esto, se ve que el proceso **sí es espontáneo**.



En la primera parte de este ejercicio, la respuesta es de teoría, que puede encontrarse en cualquier texto. Brevemente:

En una reacción orgánica debe romperse enlaces covalentes (normalmente se consideran enlaces del C con otro átomo de C, o bien de O, N, o halógenos) y la formación de un nuevo enlace covalente. La ruptura puede responder a dos tipos principales: homolítica (homopolar) o heterolítica (heteropolar).

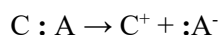
En la **ruptura homolítica** el par de electrones compartido en el enlace covalente se separa de manera que cada átomo conserva su electrón, que será un electrón desapareado. Se forman así dos **radicales libres**:



Esta ruptura es habitual entre átomos de electronegatividad similar, por lo que es frecuente entre dos átomos de carbono en un enlace C – C, o bien entre un carbono y un hidrógeno, en el enlace C – H, ya que el C y el H tienen electronegatividades similares. Los radicales libres son especies muy reactivas que rápidamente interactúan con otras especies.

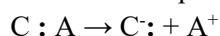
En la **ruptura heterolítica** el par de electrones del enlace covalente los acapara uno de los átomos, formándose dos especies iónicas, una con carga positiva y otra con carga negativa. La especie con el átomo de carbono con carga positiva se denomina **carbocatión (ion carbonio)** y la especie con el átomo de carbono con carga negativa se denomina **carbanión**.

Esta ruptura es más frecuente en un enlace entre un C y otro átomo más electronegativo (entonces se forma un carbocatión):



El carbocatión tiene un orbital vacío por lo que puede reaccionar fácilmente con otra especie con pares de electrones disponibles (por ejemplo, un anión de un halógeno, un hidróxido, una amina o un cianuro).

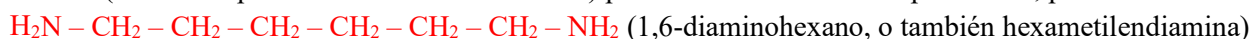
Los carbaniones son menos frecuentes, pero pueden formarse en la rotura de enlaces dobles entre carbonos o cuando hay un grupo con un gran efecto inductivo -I (polariza el enlace de manera que el carbono adquiere un gran exceso de carga) adyacente al enlace del carbono que se rompe:



El carbocatión tiene un orbital con un par de electrones no compartido, por lo que puede reaccionar fácilmente con especies con orbitales disponibles vacíos.

Las especies radicales libres, carbocationes y carbaniones se denominan intermedios de reacción debido a que son especies inestables que rápidamente reaccionan con otras sustancias disponibles.

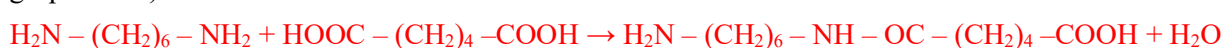
En la segunda parte del ejercicio, tenemos la estructura de la unidad que se repite en el polímero y vemos que en un extremo tenemos un grupo carbonilo que se enlaza a un N, lo que es característico de un enlace amida. En el centro de la unidad también tenemos un enlace amida, por lo que debemos deducir que tenemos un polímero de la clase **poliamida**. Y vemos que tenemos una subcadena de carbonos que tiene en ambos extremos sendos átomos de N, y otra subcadena de carbonos con grupos carbonilos en sus extremos. Esto implica que la polimerización ha ocurrido con dos monómeros distintos: una diamina por un lado y un diácido (o también podría ser un cloruro de ácido) por otro. Los monómeros podrán ser, por tanto:



Y:



Y la reacción que tiene lugar para formar el primer enlace amida (y esto se repetirá en cada extremo al ampliarse la cadena) es (debe recordarse que en este enlace se pierde un H del grupo amino y el OH del grupo ácido):



De hecho, mediante esta polimerización se tiene la estructura del nilón-6,6, que es la que corresponde al enunciado de la pregunta.