

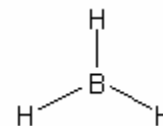
BLOQUE 1.- a) Indica la geometría de las siguientes moléculas y ordénalas según el orden creciente de sus ángulos de enlace: i) BH₃; ii) CH₄ y iii) NH₃

b) Explica qué tipo de fuerza intermolecular contribuye, de manera preferente, a mantener en estado líquido las siguientes sustancias: i) CH₃OH; ii) CO₂ y iii) Br₂.

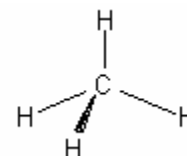
DATOS: B (Z = 5) ; C (Z = 6); N (Z = 7).

Solución:

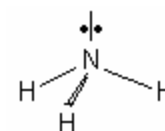
a) La configuración electrónica de la capa de valencia del átomo de boro, átomo central de la molécula, es $2s^2 2p^1$, y después de promocionar un electrón $2s$ a uno de los orbitales $2p$ vacíos, combinan linealmente los tres orbitales atómicos semillenos para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes en energía y forma, y dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, en donde se unen los átomos de hidrógenos. La geometría de la molécula es plana triangular.



La configuración electrónica de la capa de valencia de los átomos de C y N, átomos centrales de sus moléculas, son $2s^2 2p^2$ y $2s^2 2p^3$. El átomo de carbono promociona un electrón $2s$ al orbital $2p$ vacío que le queda, y por combinación lineal de los cuatro orbitales atómicos, uno s y los tres p , forman cuatro orbitales híbridos sp^3 , equivalentes en forma y energía dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, en donde se unen los átomos de hidrógeno, siendo la geometría de la molécula tetraédrica.



El átomo de N, sin necesidad de promocionar ningún electrón, combina linealmente el orbital $2s$ con los tres $2p$ y forma cuatro orbitales híbridos sp^3 , equivalentes en forma y energía, y dirigidos desde el átomo de nitrógeno hacia los vértices de un tetraedro, situando en el vértice superior el par de electrones solitarios y en los vértices de la base los átomos de hidrógeno, siendo la geometría de la molécula piramidal trigonal. Debido a la mayor interacción entre los pares de electrones libres con los de enlace que la de los pares de enlace entre sí, la orientación tetraédrica de los orbitales sp^3 en la molécula NH_3 sufre una pequeña distorsión que afecta a la disminución del ángulo de los enlaces $H-N-H$.



En la molécula BH_3 el ángulo HBH es de 120° , en la de CH_4 el ángulo HCH es de 109° y en la NH_3 el ángulo HNH es, debido a la distorsión antes citada, de 107° , por lo que el orden creciente de los ángulos de enlace es: ángulo (HNH) < ángulo (HCH) < ángulo (HBH).

b) La molécula CH_3OH es líquida debido a los enlaces de hidrógeno que se forma entre ellas. Estos enlaces se deben a que el hidrógeno se encuentra unido, covalentemente, a un elemento pequeño y muy electronegativo como es el oxígeno, por lo que el enlace se encuentra muy polarizado $H^{\delta+} - O^{\delta-}$, y por el polo parcialmente positivo, se une electrostáticamente al polo negativo de otra molécula de alcohol vecina. Las fuerzas atractivas que actúan entre estas moléculas de metanol son las debidas a los enlaces de hidrógeno.

La molécula de CO_2 es gaseosa, aunque en ciertas condiciones puede pasar al estado líquido, y las únicas fuerzas atractivas que mantienen unidas las moléculas entre sí, son las de dispersión por tratarse de moléculas apolares. Es decir, las fuerzas atractivas intermoleculares en el dióxido de carbono son las de Van der Waals.

El bromo si es líquido y por ser una molécula covalente apolar, entre ellas sólo aparece fuerzas atractivas de Van der Waals de dispersión.

BLOQUE 2.- La descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno, es una reacción muy lenta a temperatura ambiente, siendo necesario calentar el clorato de potasio a temperaturas superiores a $400^\circ C$ para que se produzca oxígeno a una velocidad aceptable.

Sin embargo, si se agrega una pequeña cantidad de catalizador, óxido de manganeso (IV), MnO_2 , bastará con calentar el reactivo a $250^\circ C$, para que la reacción se verifique a la misma velocidad.

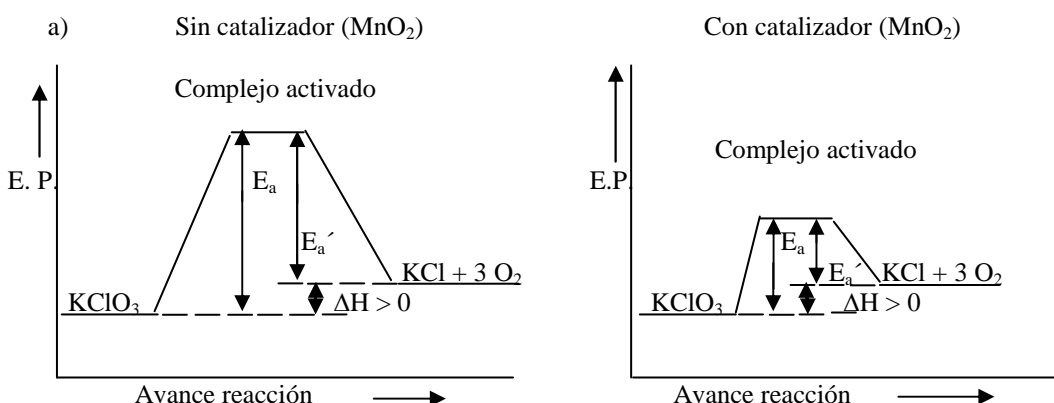


a) **Dibuja un diagrama que represente, en ambos casos (con y sin catalizador), la energía frente al avance de la reacción, indicando en él la posición de los reactivos, de los productos y del complejo activado, así como las energías de activación de las reacciones directa e inversa y la variación de entalpía de la reacción.**

b) **A partir del diagrama del apartado anterior correspondiente a la reacción catalizada, deduce la relación que existe entre los valores de la energía de activación de la reacción directa, la energía de activación de la reacción inversa y la variación de entalpía de la reacción.**

c) **Explica de forma razonada la influencia del MnO_2 sobre la velocidad de la reacción.**

Solución:



b) La diferencia de las energías de activación directa e inversa es el balance neto de energía de la reacción, y por ello, la variación de entalpía de la misma, es decir, el balance neto de energía es la que indica si la reacción es endotérmica o exotérmica. En este caso, por desprenderse energía es endotérmica.

c) El catalizador disminuye la energía de activación y hace que aumente el número de moléculas con la energía suficiente para que sus choques sean efectivos, es decir, puedan formar el complejo activado y evolucionar hacia los productos de reacción. Luego, la presencia del catalizador provoca un incremento en la velocidad de reacción.

BLOQUE 4.- La constante de basicidad del amoníaco vale $1,8 \cdot 10^{-5}$.

- Escribe la ecuación del amoníaco con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcula el pH de una disolución 0,25 M de amoníaco.**
- Escribe la reacción del ácido conjugado del amoníaco con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcula su valor numérico.**
- Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , NaCl, KNO_3 , NH_4Cl y K_2SO_4 . Indica el par de sustancias que permite formar una solución reguladora del pH.**

Solución:

a) El amoníaco es una base débil que se encuentra poco disociada, siendo las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio, considerando que se disocian "x" moles $\cdot L^{-1}$:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Concentración en el equilibrio:	$0,25 - x$	x	x
---------------------------------	------------	-----	-----

que sustituidas en la constante básica del amoníaco, K_b , proporciona el valor de "x" despreciándola en el denominador por ser su valor muy pequeño frente a 0,25, y operando:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,25 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 0,25 \cdot 10^{-5}} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ M, siendo el pOH}$$

de la disolución: $pOH = -\log [OH^-] = -\log 2,12 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,326 = 2,674$, y de la relación existente entre el pOH y el pH se tiene: $pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 2,674 = 11,326$.

b) La reacción del ión amonio, ácido conjugado fuerte del amoníaco, con el agua se conoce con el nombre de hidrólisis y su ecuación es: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, siendo la constante del ácido conjugado: $K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$. Si la constante de acidez del ácido conjugado del amoníaco se

multiplica y divide por el ión hidróxido queda: $K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]}$, en donde $[H_3O^+][OH^-]$ es

el producto iónico del agua y vale 10^{-14} , y la fracción $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]}$ es la inversa de K_b , por lo que el

valor de K_a es: $K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$.

c) Disolución reguladora es la que mantiene prácticamente constante el pH frente a la adición de pequeñas cantidades de ácido o base. Se forma con una disolución concentrada de un ácido débil y una de sus sales solubles (ácido acético-acetato de sodio), o con una disolución concentrada de una base débil y una de sus sales solubles (amoníaco-cloruro de amonio). Luego, al no aparecer entre las especies que se proponen un ácido débil ni una base débil y una sal de sus especies conjugadas, no puede formarse una disolución reguladora del pH.

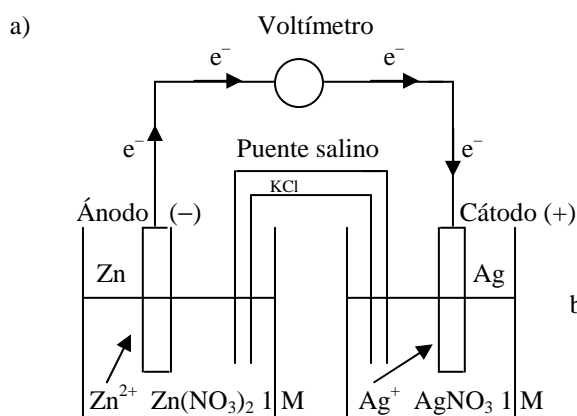
Resultado: a) pH = 11,326; b) $K_a = 5,56 \cdot 10^{-10}$; c) No puede formarse.

BLOQUE 5.- Se dispone de dos barras metálicas, una de plata, y otra de cinc. También se dispone de las sales de nitrato de estos elementos y cloruro de potasio, material de vidrio adecuado y un voltímetro con conexiones eléctricas.

- Dibuja un esquema de la pila indicando el signo de los electrodos, el sentido de la corriente de los electrones por el circuito externo y el de migración de los iones en las disoluciones.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de dicha pila indicando qué especie se oxida y cuál se reduce.
- Calcula el potencial estándar de la pila.

DATOS: $E^\circ (Ag^+/Ag) = 0,79 V$; $E^\circ (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$.

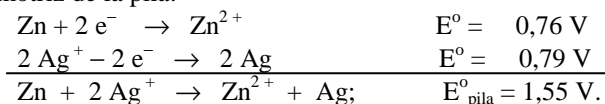
Solución:



- b) Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:
- ánodo: $Zn + 2 e^- \rightarrow Zn^{2+}$ $E^\circ = 0,76 V$
 cátodo: $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$ $E^\circ = 0,79 V$

El ión cinc metálico es la especie que se oxida mientras que el ión Ag^+ es la especie que se reduce.

c) Como el número de electrones puesto en juego en ambas semirreacciones es distinto, hay que multiplicar la semirreacción del cátodo por 2 para igualarlos y sumarlas, con los potenciales incluidos, para eliminarlos y obtener, así, el potencial de la pila. El potencial estándar de reducción del par Zn^{2+}/Zn aparece con signo cambiado por producirse en el electrodo una oxidación en vez de reducción. Luego, sumando las semirreacciones se obtiene la ecuación iónica global y el valor del potencial o fuerza electromotriz de la pila:



También se puede obtener aplicando la expresión: $E^\circ_{pila} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo} = 0,79 V - (-0,76 V) = 0,79 V + 0,76 = 1,55 V$.

Resultado: c) $E^\circ_{pila} = 1,55 V$.