



## PRUEBA DE CARÁCTER PRÁCTICO PARA INGRESO AL CUERPO DE PROFESORES DE ENSEÑANZA SECUNDARIA DE FÍSICA Y QUÍMICA. BADAJOZ, 20 DE JUNIO DE 2015

### QUÍMICA

4. Resuelva, de forma razonada, las siguientes cuestiones:

- Referido al ion nitrato: indique la hibridación del átomo central, la estructura y describa sus enlaces de la forma más precisa posible usando la teoría del enlace de valencia y los orbitales híbridos. (0,3 puntos)
- Un compuesto orgánico acíclico de fórmula molecular  $C_6H_{12}O$  es ópticamente activo, no decolora al  $Br_2$  en  $CCl_4$ , y no reacciona con una mezcla de  $Na_2Cr_2O_7$  y  $H_2SO_4$ . Sin embargo, sí hay reacción cuando el compuesto se trata con  $NaBH_4$ . Escriba el nombre del compuesto y las estructuras tridimensionales de los dos isómeros, con la notación de líneas y cuñas. (0,4 puntos)
- La reacción de descomposición de un medicamento tiene una energía de activación de 112,7 kJ/mol. El factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius tiene un valor de  $6,9 \cdot 10^{12} s^{-1}$ . Calcular la temperatura a la cual debe ser conservado dicho medicamento para que tenga una vida media de 30 días. (0,3 puntos)

a) El ión nitrato es el nombre tradicional asociado al nombre sistemático IUPAC 2005 ión trioxidonitrato (1-), de fórmula  $NO_3^-$

Para describir su **estructura** realizamos inicialmente el diagrama de Lewis, para lo que usamos las configuraciones electrónicas: para N es  $1s^2 2s^2 2p^3$ , con 5 electrones de valencia, y para O es  $1s^2 2s^2 2p^4$ , con 6 electrones de valencia.

Podemos calcular el número de enlaces a representar asumiendo que los 4 átomos consiguen el octeto y no se trata de una excepción:

$$(n^\circ \text{ átomos}) \cdot 8 = (n^\circ \text{ de átomos de cada tipo}) \cdot (e^- \text{ de valencia de cada tipo}) + \text{carga} + (n^\circ \text{ enlaces}) \cdot 2$$

$$4 \cdot 8 = 6 \cdot 3 + 5 \cdot 1 + 1 + N \cdot 2$$

$$N = 4 \text{ enlaces}$$

Colocando el N como átomo central vemos que hay dos enlaces simples y uno doble, y hay tres maneras de colocar ese

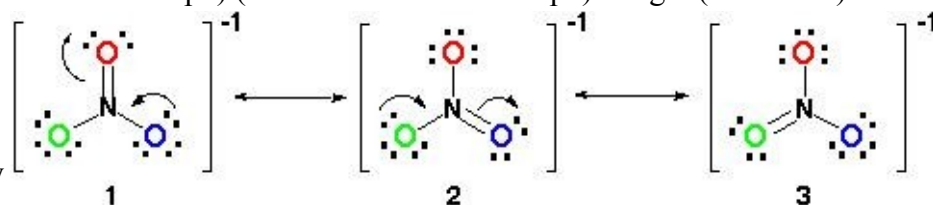


Diagrama Lewis ión nitrato, [UC Davis ChemWiki](#), cc-by-nc-sa

doble enlace, lo que lleva a tres estructuras de resonancia, equivalentes y con mismo peso.

En el diagrama de Lewis también podemos reflejar expresamente la carga formal, que suele indicarse encerrada en un círculo junto a cada átomo, pero se aporta un diagrama en el que aparecen cargas formales sin carga y no aparecen los electrones solitarios. Se ve como la suma de cargas formales es la carga total de la molécula, que es -1.

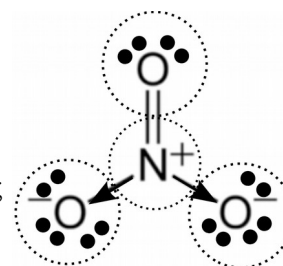
La carga formal también se puede asociar a enlaces covalentes dativos, ya que la situación en la que en el diagrama de Lewis la carga formal no es nula está asociada a que uno de los dos átomos está aportando ambos electrones del enlace.

Se representa una de las estructuras resonantes de Lewis indicando con un círculo los electrones asociables formalmente a cada átomo (no un círculo para conseguir el octeto, que todos consiguen debido a que en todo el diagrama hay un electrón de más asociado a la carga del ión nitrato, y en este diagrama para decidir qué enlaces son dativos estamos asignado ese electrón extra al N, que tiene 6 en lugar de 5, aunque podría asignarse a uno de los O);

-en el O superior hay 6 electrones y su carga formal es 0

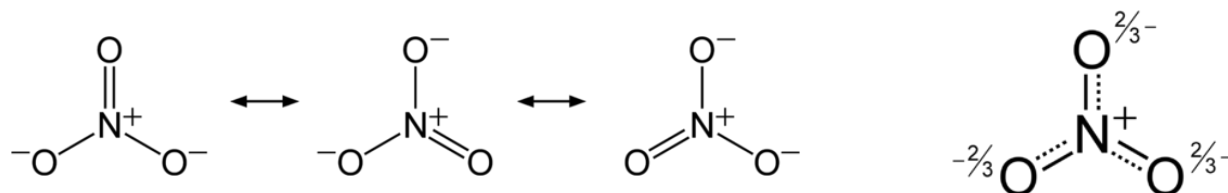
-en los dos O inferiores hay 7 electrones y su carga formal es 1-

-en el N hay 4 electrones y su carga formal es 1+.





También se aporta un diagrama asociado al híbrido de resonancia, representación que resume en un único diagrama una mezcla de las diferentes estructuras de resonancia, por lo que aparecen líneas discontinuas simbolizando “enlaces parciales” (es un promedio de tres estructuras en las que hay un enlace doble en una de ellas y dos enlaces simples en el resto) y cargas formales promedio (el promedio de cada oxígeno para 0,1-,1- es igual a 2/3-)



*Resonancia ión nitrato e híbrido resonancia ión nitrato, Wikimedia, public domain*

Mediante los diagramas de Lewis anteriores y la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV, enunciado indica **teoría del enlace de valencia** que hace referencia al solapamiento de orbitales híbridos, pero usamos también esta teoría) se puede razonar que tiene 3 nubes electrónicas rodeando el átomo central de N y se disponen en los vértices de un triángulo equilátero, por lo que la geometría es triangular plana, siendo los ángulos O-N-O de 120°.

Se incluye una representación tridimensional del ión, utilizando la asignación típica de colores según el esquema de colores CPK (Robert Corey, Linus Pauling y Walter Koltun): rojo para oxígeno y azul para nitrógeno.

La línea discontinua simboliza “enlaces parciales” como se ha comentado al hablar del híbrido de resonancia.

Mediante la teoría de hibridación, vemos que se trata de una molécula con carga que tiene **hibridación  $sp^2$  en el átomo central (N)**, ya que se en el átomo central se combinan 2 orbitales p y 1 orbital s para dar tres **orbitales híbridos  $sp^2$**  que por solapamiento

de orbitales (**teoría del enlace de valencia**) forman un enlace  $\sigma$  con cada átomo de oxígeno, y queda un orbital p sin hibridar que forma

un enlace  $\pi$  con uno de los oxígenos. Las estructuras resonantes/mesómeros se pueden ver en la hibridación como variantes en función de con cual de los tres oxígenos se forma ese enlace  $\pi$  y el doble enlace, lo que ayuda a dar estabilidad al anión. La geometría mediante hibridación también lleva a que los ángulos O-N-O son de 120°, ya que es la geometría asociada a los orbitales  $sp^2$ .

b) Con la fórmula podemos calcular el número de insaturaciones:  $6+1-12/2=1$

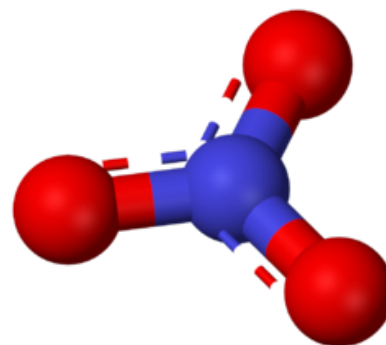
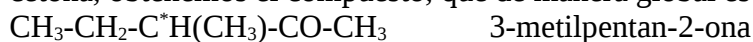
Al indicarse que no decolora al  $Br_2$ , implica que no tiene doble enlace  $C=C$ , lo que unido a que por la fórmula tiene solamente un oxígeno ya sugiere que tiene un grupo  $>C=O$ , que puede ser un aldehído o una cetona.

Al indicarse que no reacciona con una mezcla de  $Na_2Cr_2O_7$  y  $H_2SO_4$  que es un oxidante fuerte que hace que los aldehídos se oxiden a ácidos, ya podemos afirmar que es una cetona.

Al indicarse que sí reacciona con  $NaBH_4$  que es un reductor débil, implica que pasa de cetona a alcohol.

Al indicarse que es ópticamente activo: tiene un carbono quiral, con 4 sustituyentes distintos.

Representando 4 sustituyentes distintos a un C para que en total haya 6 carbonos y haya un grupo cetona, obtenemos el compuesto, que de manera global es (marcamos con \* el carbono quiral)





Representamos con “notación de líneas y cuñas”, que realmente es la notación de Natta, y una vez representados nombramos ambos isómeros, ya que tienen nombres distintos. Para nombrar usamos las [reglas CIP \(Cahn-Ingold-Prelog\)](#).

Los 4 grupos sustituyentes ordenados por prioridad  $-\text{CO}-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2-\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > \text{H}$

Colocando el sustituyente de menor prioridad alejado del observador y representando las dos imágenes

especulares, vemos que si partimos del más prioritario y vamos al segundo más prioritario, en la izquierda el giro

es en el sentido opuesto a las agujas del reloj, por lo que el compuesto de la izquierda es S 3-metilpentan-2-ona, y el de la derecha R 3-metilpentan-2-ona.

c) Las unidades del factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius nos indican que se trata de una reacción de orden 1.

Asumimos que el dato de vida media hace referencia a semivida o periodo de semidesintegración (es un tema comentado en resolución ejercicios PAU Física dentro del bloque de física moderna)

Al ser de orden 1 podemos utilizar la expresión (no la deducimos)  $T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$

Sustituyendo el valor de vida media  $k = \frac{\ln(2)}{30 \cdot 24 \cdot 3600} \approx 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

Utilizando la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \ln \frac{k}{A} = \frac{-E_a}{RT} \Rightarrow T = \frac{-E_a}{R \ln \frac{k}{A}}$$

$$T = \frac{-112,7 \cdot 10^3}{8,314 \cdot \ln \left( \frac{\ln(2)}{30 \cdot 24 \cdot 3600} \right)} = 303,27 \text{ K} \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$$

