

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade

Código: 24

XULLO 2019

OUÍMICA

Cualificación: O alumno elixirá UNHA das dúas opcións. Cada pregunta cualificarase con 2 puntos.

OPCIÓN A

- 1. Dados os elementos Na, C, Si e Ne, e xustificando as respostas:
 - 1.1. Indique o número de electróns desapareados que presenta cada un no estado fundamental.
 - 1.2. Ordéneos de menor a maior primeiro potencial de ionización.
- 2.1. Dada a reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^o < 0$, razoe como inflúe sobre o equilibrio un aumento da temperatura.
 - 2.2. Nomee cada monómero, emparélleo co polímero ao que dá lugar e cite un exemplo dun uso doméstico e/ou industrial de cada un deles.

CH₂=CH₂ CH₂=CHCl policloruro de vinilo poliestireno polietileno

- 3. 100 g de NaBr trátanse con ácido nítrico concentrado de densidade 1,39 g/mL e riqueza 70 % en masa, ata reacción completa. Sabendo que os produtos da reacción son Br₂, NO₂, NaNO₃ e auga:
 - 3.1. Axuste as semirreaccións que teñen lugar polo método do ión-electrón, a ecuación iónica e a molecular.
 - 3.2. Calcule o volume de ácido nítrico consumido.
- 4.1. Determine a solubilidade en auga do cloruro de prata a 25 °C, expresada en g·L⁻¹, se o seu K_{ps} é $1,7\cdot10^{-10}$ a devandita temperatura.
 - 4.2. Determine a solubilidade do cloruro de prata nunha disolución 0,5 M de cloruro de calcio, considerando que este sal atópase totalmente disociado.
- 5. 15,0 mL dunha disolución de ácido clorhídrico de concentración descoñecida neutralízanse con 20,0 mL dunha disolución de hidróxido de potasio 0,10 M:
 - 5.1. Escriba a reacción que ten lugar e calcule a concentración molar da disolución do ácido.
 - 5.2. Describa os pasos a seguir no laboratorio para realizar a valoración anterior, nomeando o material e o indicador empregados.

OPCIÓN B

- 1. O flúor e o osíxeno reaccionan entre si formando difluoruro de osíxeno (OF₂). Indique razoadamente:
 - 1.1. A estrutura de Lewis e o tipo de enlace que existirá na molécula.
 - 1.2. A disposición dos pares electrónicos, a xeometría molecular, o valor previsible do ángulo de enlace e se é polar ou apolar. A disposición dos pares electrónicos, a xeometría molecular, o valor previsible do ángulo de enlace e se é polar ou apolar.
- 2.1. Escriba a fórmula semidesenvolvida e xustifique se algún dos seguintes compostos presenta isomería cis-trans: (a) 1,1-dicloroetano (b) 1,1-dicloroeteno (c) 1,2-dicloroetano (d) 1,2-dicloroeteno
 - 2.2. Para os sales NaCl e NH₄NO₃:
 - 2.2.1. Escriba as ecuacións químicas da súa disociación en auga.
 - 2.2.2. Razoe se as disolucións obtidas serán ácidas, básicas ou neutras.
- 3. 1,12 L de HCN gas, medidos a 0 °C e 1 atm, disólvense en auga obténdose 2 L de disolución, calcule:
 - 3.1. A concentración de todas as especies presentes na disolución.
 - 3.2. O valor do pH da disolución e o grao de ionización do ácido.
- 4.1. Faise pasar unha corrente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL dunha disolución acuosa de ións Cu²+ 0,1 M. Calcule o tempo que ten que transcorrer para que todo o cobre da disolución se deposite como Cu metálico.
 - 4.2. Nun matraz de 1,5 L, no que se fixo o baleiro, introdúcense 0,08 moles de N_2O_4 e quéntase a 35 °C. Parte do N_2O_4 disóciase segundo a reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 \ NO_2(g)$ e cando se alcanza o equilibrio a presión total é de 2,27 atm. Calcule a porcentaxe de N_2O_4 disociado.
- $\underline{5}$. No laboratorio constrúese a seguinte pila en condicións estándar: $Cu(s) \mid Cu^{2+}(ac, 1M) \mid Ag^{+}(ac, 1M) \mid Ag(s)$
 - 5.1. Faga un debuxo da montaxe, indicando o material e os reactivos necesarios.
 - 5.2. Escriba as semirreaccións de redución e oxidación, a reacción iónica global da pila e calcule o potencial da mesma en condicións estándar.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; 1 F = 96 500 C. $K_a(\text{HCN}) = 5,8 \cdot 10^{-10}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$.

Solucións

OPCIÓN A

- 1. Dados os elementos Na, C, Si e Ne, e xustificando as respostas:
 - a) Indica o número de electróns desapareados que presenta cada un no estado fundamental.
 - b) Ordénaos de menor a maior primeiro potencial de ionización.

(A.B.A.U. extr. 19)

Solución:

As configuracións electrónicas dos estados fundamentais constrúense baseándose nos principios de mínima enerxía, de exclusión de Pauli e a regra de máxima multiplicidade de Hund.

O principio de mínima enerxía di que os electróns deben ir ocupando os orbitais en orden crecente de enerxía. A orden de enerxía dos orbitais pode verse no diagrama de Möller, seguindo o sentido das frechas de arriba a abaixo. Quedaría:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p.

O principio de exclusión de Pauli establece que nun átomo non pode haber dous electróns cos mesmos catro números cuánticos iguais.

Os tres primeiros números cuánticos definen as propiedades do orbital atómico: n: principal, indica o nivel de enerxía. Os valores posibles son números enteiros: n = 1, 2, 3...

 ${m l}$: secundario, indica a forma do orbital. Os valores posibles son: ${m l}$ = 0, 1, 2..., ${m n}$ – 1.

m: magnético, indica a orientación do orbital. Os valores posibles son: m = -l, -l + 1..., -1, 0, 1..., l -1, l.

O último número cuántico:

s: spin, indica o sentido de xiro do electrón. Os valores posibles son: $\mathbf{s} = +\frac{1}{2} \, \mathbf{e} -\frac{1}{2}$.

As configuracións electrónicas dos estados fundamentais serían:

Na: 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹

C: 1s² 2s² 2p²

Si: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p²

Ne: 1s2 2s2 2p6

O electrón 3s do sodio está desapareado.

A regra de máxima multiplicidade de Hund di que os electróns do mesmo subnivel tenden a dispoñerse cos seus spins paralelos. Os dous electróns do subnivel 2p do carbono e do subnivel 3p do silicio estarán desapareados.

C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1$

O átomo de neon non ten ningún electrón desapareado.

Solución:

A primeira enerxía de ionización é a enerxía necesaria para arrincar o electrón máis externo a un mol de elemento en estado gasoso e fundamental

$$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}$$
 $\Delta H = I (= 1^{a} \text{ enerxía de ionización})$

É unha propiedade periódica. Diminúe ao descender nun grupo, debido ao aumento do raio atómico.

Aumenta cara á dereita no período, pola diminución do raio atómico e o aumento da carga nuclear.

- 2. a) Dada a reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^o < 0$, razoa como inflúe sobre o equilibrio un aumento da temperatura.
- b) Nomea cada monómero, emparéllao co polímero ao que dá lugar e cita un exemplo dun uso doméstico e/ou industrial de cada un deles.

CH₂=CH₂ CH₂=CHCl Policloruro de vinilo. Poliestireno. Polietileno. (A.B.A.U. extr. 19)

Solución:

a) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H \circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para unha reacción exotérmica (ΔH° < 0), se $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \implies \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-\cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

A constante diminúe ao aumentar a temperatura.

Solución:

b) Monómeros

CH₂=CH₂: eteno (monómero do polietileno)

CH₂=CHCl: cloroeteno (monómero do policloruro de vinilo)

Exemplos de uso de polímeros:

Policloruro de vinilo: illante cables eléctricos.

Poliestireno: illante térmico.

Polietileno: fabricación de envases.

- 3. 100 g de NaBr trátanse con ácido nítrico concentrado de densidade 1,39 g/cm³ e riqueza 70 % en masa, ata reacción completa. Sabendo que os produtos da reacción son Br₂, NO₂, NaNO₃ e auga:
 - a) Axusta as semirreaccións que teñen lugar polo método do ión-electrón, a ecuación iónica e a molecular.
 - b) Calcula o volume de ácido nítrico consumido.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: a)
$$2 \text{ Br}^-(\text{aq}) + 2 \text{ NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{ NO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l});$$

 $2 \text{ NaBr}(\text{aq}) + 4 \text{ HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{ NO}_2(\text{g}) + 2 \text{ NaNO}_3(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l});$ b) $V = 126 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3.$

DatosCifras significativas: 3Masa de bromuro de sodiom(NaBr) = 100 gDisolución de ácido nítrico:densidaderiquezar = 70.0 %Masa molar do bromuro de sodioM(NaBr) = 103 g/molMasa molar do ácido nítrico $M(\text{HNO}_3) = 63.0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Volume de disolución de HNO₃ que reacciona

V

Solución:

a) Escríbense as semirreaccións iónicas son:

Oxidación:
$$2 Br^{-} - 2 e^{-} \rightarrow Br_{2}$$

Redución:
$$(NO_3)^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Obtense a ecuación iónica axustada multiplicando a segunda semirreacción por 2 e sumando:

$$2 \text{ Br}^- + 2 (\text{NO}_3)^- + 4 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Para obter a ecuación global, súmase a cada lado 2 Na⁺ e 2 (NO₃)⁻, e combínanse os ións para formar os compostos:

2 NaBr(aq) + 4 HNO₃(aq)
$$\rightarrow$$
 Br₂(l)+ 2 NO₂(g) + 2 NaNO₃(aq) + 2 H₂O(l)

b) Calcúlase a cantidade de bromuro de sodio que hai en 100 g:

$$n=100$$
 g NaBr $\frac{1 \text{ mol NaBr}}{103 \text{ g NaBr}} = 0,972 \text{ mol NaBr}$

Calcúlase a cantidade de ácido nítrico necesaria para reaccionar con esa cantidade de bromuro de sodio, mirando a ecuación axustada da reacción:

$$n'=0,972 \text{ mol NaBr} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{2 \text{ mol NaBr}} = 1,94 \text{ mol HNO}_3$$

Calcúlase o volume de disolución ácido nítrico do 70 % e densidade 1,39 g/cm³ que contén esa cantidade:

$$V=1,94 \text{ mol HNO}_3 = \frac{63.0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = \frac{100 \text{ g D HNO}_3}{70.0 \text{ g HNO}_3} = \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{1,39 \text{ g D HNO}_3} = 126 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$$

- 4. a) Determina a solubilidade en auga do cloruro de prata a 25 °C, expresada en g/dm³, se o seu K_{ps} é $1,7\cdot10^{-10}$ a devandita temperatura.
 - b) Determina a solubilidade do cloruro de prata nunha disolución de concentración 0,5 mol/dm³ de cloruro de calcio, considerando que este sal atópase totalmente disociado.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: a) $s' = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$; b) $s'_2 = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ g/dm}^3$.

Datos Cifras significativas: 2

Produto de solubilidade do AgCl $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$

Temperatura $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$

Concentración da disolución do $CaCl_2$ [$CaCl_2$] = 0,50 mol/dm³

Masa molar do cloruro de prata M(AgCl) = 143 g/mol

Incógnitas

Solubilidade (g/dm³) do AgCl en auga s'

Solubilidade (g/dm³) do AgCl en CaCl₂ 0,5 mol/dm³ s₂'

Outros símbolos

Concentración (mol/dm³) en de AgCl en auga

Concentración (mol/dm³) en de AgCl en CaCl₂ 0,5 mol/dm³ s₂

Ecuacións

Cantidade (número de moles) n = m / M

Concentración molar (mol/dm³) s = n / V = s' / M

Ecuacións

Produto de solubilidade do equilibrio: $B_bA_a(s) \rightleftharpoons b \ B^{\beta+}(aq) + a \ A^{\alpha-}(aq)$ $K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

Solución:

a) O equilibrio de solubilidade é:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

Chámase *s* á solubilidade, que é a concentración de sólido que se disolve, e dedúcese a concentración dos ións formados, de acordo coa estequiometría da reacción.

•		AgCl	\rightleftharpoons	Ag+	Cl-	
Concentración no equilibrio	[X] _e			s	s	mol/dm³

A constante de equilibrio K_{ps} é:

$$K_{ps} = [Ag^+]_e \cdot [Cl^-]_e = s \cdot s = s^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

Calcúlase a solubilidade:

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl/dm}^3 \text{ D}$$

$$s' = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 143 \text{ g/mol} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g AgCl / dm}^3 \text{ D}$$

b) O cloruro de calcio atópase totalmente disociado:

$$CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2 Cl^{-}(aq)$$

A concentración de ión cloruro é:

$$[Cl^{-}] = 2 \cdot [CaCl_{2}] = 2 \cdot 0.50 = 1.0 \text{ mol/dm}^{3}$$

Chámase s_2 á solubilidade, que é a concentración de sólido que se disolve, e dedúcese a concentración dos ións formados, de acordo coa estequiometría da reacción.

		AgCl	\rightleftharpoons	Ag+	Cl-	
Concentración inicial	[X] ₀			0	1,0	mol/dm³
Concentración que reacciona ou se forma	$[X]_r$	S_2	\rightarrow	S_2	S ₂	mol/dm³
Concentración no equilibrio	[X] _e			S_2	$1,0 + s_2$	mol/dm³

A constante de equilibrio K_{ps} é:

$$K_{ps} = [Ag^+]_e \cdot [Cl^-]_e = s_2 \cdot (1.0 + s_2) = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

En primeira aproximación, pódese considerar s_2 desprezable fronte a 1,0, ($s_2 \ll 1,0$). Entón:

$$1.0 \ s_2 \approx 1.7 \cdot 10^{-10}$$

$$s_2 \approx 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

Este valor é desprezable fronte a 1,0. Calcúlase a solubilidade en g/dm³.

$$s_2' = 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3 \cdot 143 \text{ g/mol} = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ g AgCl / dm}^3 \text{ D}$$

Análise: A solubilidade do cloruro de prata na disolución de cloruro de calcio é menor que a solubilidade en auga debido ao efecto do ión común cloruro.

- 5. 15,0 cm³ dunha disolución de ácido clorhídrico de concentración descoñecida neutralízanse con 20,0 cm³ dunha disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,10 mol/dm³:
 - a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula a concentración molar da disolución do ácido.
 - b) Describe os pasos a seguir no laboratorio para realizar a valoración anterior, nomeando o material e o indicador empregados.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: [HCl] = 0.13 mol/dm^3 .

Solución:

a) A reacción axustada é

$$HCl(aq) + KOH(aq) \rightarrow KCl(aq) + H_2O(l)$$

<u>Cálculos</u>: Se se gastaron 20,0 cm³ de disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,100 mol/dm³, a cantidade de hidróxido de potasio que reacciona é:

$$n(\text{KOH}) = 20.0 \text{ cm}^3 \text{ D KOH} \frac{0,100 \text{ mol KOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

A cantidade de ácido clorhídrico que reacciona é:

$$n(\text{HCl}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

E a concentración da disolución de HCl é

[HCl] =
$$\frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{15.0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} = 0,133 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

Procedemento de valoración: Cunha pipeta de 25 cm³ mídense 15,0 cm³ de disolución de HCl e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de azul de bromotimol e a disolución volverase de cor amarela. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de KOH de concentración 0,100 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 15 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de KOH en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que a cor do contido do erlenmeyer pase a azul. Anótase o volume de KOH gastado (p. ex. 20,5 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con KOH ata o cero. Mídense outros 15,0 cm³ de HCl coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de azul de bromotimol. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 19,5 cm³). Agora déixase caer o KOH pinga a pinga mentres se fai rotar ao erlenmeyer, ata que o indicador vire de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

<u>Material</u>: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 25 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de azul de bromotimol.

OPCIÓN B

- 1. O flúor e o osíxeno reaccionan entre si formando difluoruro de osíxeno (OF2). Indica razoadamente:
 - a) A estrutura de Lewis e o tipo de enlace que existirá na molécula.
 - b) A disposición dos pares electrónicos, a xeometría molecular, o valor previsible do ángulo de enlace e se é polar ou apolar.

(A.B.A.U. extr. 19)

Solución:

a) As configuracións electrónicas dos átomos son:

F (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$ O (Z = 8): $1s^2 2s^2 2p^4$

O átomo central é o osíxeno, que ten 6 electróns na súa capa de valencia. Dous destes electróns forman enlaces covalentes cos dous átomos de flúor, mentres que os outros catro están distribuídos en dous pares non enlazantes, como se ve no diagrama electrón-punto de Lewis: : F:O:F:

O composto terá enlace covalente. Cada átomo de flúor comparte o seu electrón desapareado con un dos electróns desapareados do osíxeno.

b)

A teoría de repulsión de pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) supón que os electróns de valencia, xunto cos dos átomos que forman enlace con el, rodean a un átomo formando parellas, nas que a repulsión entre os electróns de cada parella é pequena, debido a que teñen spin contrario, e só hai que ter en conta a repulsión electrostática clásica entre os pares enlazantes (excepto os π) e entre os pares enlazantes e os pares non enlazantes, de forma que se dispoñan o máis afastados posible.

Esta teoría é a que dá unha xustificación máis sinxela dos ángulos de enlace. A repulsión de dous pares dá unha disposición lineal con ángulos de 180°, tres pares dan unha distribución triangular con ángulos de 120° e catro pares diríxense cara aos vértices dun tetraedro con ángulos de 109,5°.

Segundo a TRPECV, a xeometría electrónica de 4 pares de electróns é tetraédrica.

A forma da molécula determínase da posición dos átomos (sen ter en conta os pares non enlazantes). Na molécula de difluoruro de osíxeno, o átomo de osíxeno está no centro do tetraedro e os dous átomos de flúor en dous vértices, e nos outros dous están os pares non enlazantes que non



«se ven». A molécula será triangular plana:



Estes pares non enlazantes atópanse máis cerca do átomo de osíxeno que os pares de enlace cos átomos de flúor. Ao estar máis cerca, deberíanse repeler con máis forza, abrindo o ángulo entre eles e facendo máis pequeno o ángulo entro os enlaces cos átomos de flúor. Para unha molécula simétrica, como o metano, o ángulo de enlace é de 109,5°, polo que na molécula de difluoruro de osíxeno debería ser menor. (O ángulo medido experimentalmente é de 103°).

A electronegatividade mide a tendencia que ten un átomo a atraer cara á si o par de electróns do enlace e a resistencia a deixalos marchar.

Como o flúor é máis electronegativo que o osíxeno, existe un momento dipolar de enlace $O^{\delta_+} \to F^{\delta_-}$, que se representa por un vector. Como os vectores momento dipolar $O^{\delta_+} \to F^{\delta_-}$ forman un ángulo de 103°, a súa suma vectorial non é nula, e a molécula será polar.



- 2. a) Para os sales NaCl e NH₄NO₃:
 - a.1) Escribe as ecuacións químicas da súa disociación en auga.
 - a.2) Razoa se as disolucións obtidas serán ácidas, básicas ou neutras.
 - b) Escribe a fórmula semidesenvolvida e xustifica se algún dos seguintes compostos presenta isomería cis-trans:
 - b.1) 1,1-Dicloroetano b.2) 1,1-Dicloroeteno b.3) 1,2-dicloroetano b.4) 1,2-Dicloroeteno (A.B.A.U. extr. 19)

Solución:

a) Para o cloruro de sodio:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

O nitrato de amonio

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

b) O cloruro de sodio terá pH neutro. Tanto o ión cloruro como o ión sodio veñen de especies fortes (o Na⁺ da base forte hidróxido de sodio e o Cl⁻ do ácido forte HCl), e non reaccionan coa auga.

O nitrato de amonio terá carácter ácido.

Ao disolverse o nitrato de amonio, (composto iónico), os seus ións solvataranse e separaranse.

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

O ión nitrato provén dun ácido forte (o ácido nítrico), e o posible equilibrio

$$NO_3^-(aq) + H_2O(1) \leftarrow OH^-(aq) + HNO_3(aq)$$

está totalmente desprazado cara á esquerda. Non se hidroliza.

Pero o ión amonio provén dunha base débil (o amoníaco), e hidrolízase.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Este equilibrio produce exceso de ións oxonio, o que confire á disolución un carácter ácido.

Solución:

b.1) 1,1-Dicloroetano: CHCl₂-CH₃ b.2) 1,1-Dicloroeteno: $CCl_2=CH_2$ CH₂Cl-CH₂Cl b.3) 1,2-Dicloroetano; b.4) 1,2-Dicloroeteno: CHCl=CHCl

Un composto terá isomería xeométrica (cis-trans), se ten polo menos un dobre enlace no que os grupos unidos a cada carbono do dobre enlace sexan distintos.

O único composto que ten isomería xeométrica é o 1,2-dicloroeteno:

$$H$$
 $C = C$
 $C = C$

$$C = C$$
 CI
 E)-1,2-Dicloroeteno

1,12 dm³ de HCN gas, medidos a 0 °C e 1 atm, disólvense en auga obténdose 2 dm³ de disolución. Cal-3. cula:

a) A concentración de todas as especies presentes na disolución. b) O valor do pH da disolución e o grao de ionización do ácido.

Datos: $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; $K_a(\text{HCN}) = 5.8 \cdot 10^{-10}$.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: a) [HCN] = 0,025 mol/dm³; [CN⁻] = [H₃O⁺] = 3,8·10⁻⁶ mol/dm³; b) pH = 5,43; α = 0,015 %.

Cifras significativas: 3 Datos $V = 1.12 \text{ dm}^3 = 0.00112 \text{ m}^3$ Gas: Volume

Presión $p = 1,00 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Temperatura $T = 0 \, ^{\circ}\text{C} = 273 \, \text{K}$

 $V_{\rm D} = 2,00 \; {\rm dm^3}$ Volume da disolución

 $K_{\rm a} = 5.80 \cdot 10^{-10}$ Constante de acidez do HCN

 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Constante dos gases ideais

 $K_{\rm w} = 1.00 \cdot 10^{-14}$ Produto iónico da auga

Incógnitas

Concentración de todas as especies no equilibrio $[HCN]_{e}$, $[CN^{-}]_{e}$, $[H_{3}O^{+}]_{e}$,

 $[OH^{-}]_{e}$

Grao de disociación do HCN na disolución α pH da disolución pΗ

Outros símbolos

Disolución D

Concentración (mol/dm³) de base débil que se disocia \boldsymbol{x}

Cantidade da substancia X n(X)

Cantidade disociada $n_{\rm d}$

Cantidade inicial n_0

Concentración da substancia X [X]

Ecuacións

Constante de acidez dun ácido monoprótico: $K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[HA\right]_{e}}$ pH $pH = -\log[H^{+}]$ pOH $pOH = -\log[OH^{-}]$ Produto iónico da auga $K_{w} = [H^{+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ p $K_{w} = pH + pOH = 14,00$ De estado dos gases ideais $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Grao de disociación $\alpha = \frac{n_{d}}{n_{o}} = \frac{\left[s\right]_{d}}{\left[s\right]_{o}}$

Solución:

a) Supoñendo comportamento ideal para o cianuro de hidróxeno gas

$$n(\text{HCN}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,00112 \text{ m}^3}{8.31 \text{ I} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,050 \text{ 0mol HCN(g)}$$

A concentración da disolución será:

$$[HCN]_0 = \frac{n(HCN)}{V_D} = \frac{0,050 \text{ 0mol HCN}}{2,00 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 0,025 \text{ 0mol/dm}^3$$

Como o cianuro de hidróxeno é un ácido débil, disociarase en auga segundo a ecuación:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CN^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

		HCN	=	CN-	H ₃ O ⁺	
[X] ₀	Concentración inicial	0,0250		0	≈ 0	mol/dm³
[X] _d	Concentración disociada ou formada	х	\rightarrow	х	х	mol/dm³
[X] _e	Concentración no equilibrio	0,0250 - x		х	х	mol/dm³

A constante de equilibrio K_a é:

$$K_{a} = \frac{[\text{CN}^{-}]_{e} \cdot [\text{H}_{3}\text{O}^{+}]_{e}}{[\text{HCN}]_{e}} = \frac{x \cdot x}{(0,025 \text{ } \theta - x)} = 5,80 \cdot 10^{-10}$$

Se, en primeira aproximación, consideramos desprezable x fronte a 0,025, a ecuación redúcese a:

$$x = \sqrt{0.025 \ 0.5.80 \cdot 10^{-10}} = 3.81 \cdot 10^{-6} \ \text{mol/dm}^3$$

que, comparada con 0,025 é desprezable.

As concentracións de cada unha das especies no equilibrio son:

$$[CN^{-}]_{e} = [H_{3}O^{+}]_{e} = x = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[HCN]_e = 0.025 - x = 0.025 \text{ mol/dm}^3$$

A concentración de ións hidróxido calcúlase a partir da constante de equilibrio da auga:

$$K_{\rm w} = [{\rm H}^+]_{\rm e} \cdot [{\rm OH}^-]_{\rm e} \Longrightarrow [{\rm OH}^-]_{\rm e} = \frac{K_{\rm w}}{[{\rm H}^+]_{\rm e}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,81 \cdot 10^{-6}} = 2,63 \cdot 10^{-9} \; {\rm mol/dm}^3$$

Tamén pode calcularse a partir do pH como se amosa máis adiante.

b) O pH é:

$$pH = -log[H^+] = -log[H_3O^+] = -log(3,86 \cdot 10^{-6}) = 5,42$$

Análise: Este pH é consistente co esperado. Se o cianuro de hidróxeno fose un ácido forte, o pH dunha disolución $\approx 0,025 \text{ mol/dm}^3$ sería pH $\approx 14,00 + \log 0,025 \approx 1,6$. Un ácido débil terá un pH menos ácido, máis próximo

Coñecido o pH, pode calcularse a concentración de ións hidróxido a partir do pOH:

$$pOH = 14,00 - 5,42 = 8,58$$

$$[OH^{-}]_{e} = 10^{-pOH} = 10^{-8.58} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^{3}$$

O grao de disociación é:

$$\alpha = \frac{[\text{HCN}]_d}{[\text{HCN}]_0} = \frac{3,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}{0,025 \text{ 0mol/dm}^3} = 1,52 \cdot 10^{-4} = 0,015 \text{ 2\%}$$

Análise: O grao de disociación é moi pequeno, polo que a aproximación feita para calcular a concentración disociada é aceptable. Tamén é compatible co dato de que o cianuro de hidróxeno é un ácido débil e, por tanto, pouco disociado.

- 4. a) Faise pasar unha corrente eléctrica de 1,5 A a través de 250 cm³ dunha disolución acuosa de ións Cu²+ de concentración 0,1 mol/dm³. Calcula o tempo que ten que transcorrer para que todo o cobre da disolución se deposite como cobre metálico.
 - b) Nun matraz de 1,5 L, no que se fixo o baleiro, introdúcense 0,08 moles de N_2O_4 e quéntase a 35 °C. Parte do N_2O_4 disóciase segundo a reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 \ NO_2(g)$ e cando se alcanza o equilibrio a presión total é de 2,27 atm. Calcula a porcentaxe de N_2O_4 disociado.

Datos: $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; 1 F = 96 500 C.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: a) t = 54 min.; b) $\alpha = 69$ %.

a)

Datos	Cifras significativas: 2
Intensidade de corrente eléctrica	I = 1,5 A
Volume de disolución	$V = 250 \text{ cm}^3 = 0.25 \text{ dm}^3$
Concentración de ión cobre(II)	$[Cu^{2+}] = 0.10 \text{ mol/dm}^3$
Faraday (1 mol de electróns)	$F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ C}$

Incógnitas

Tempo necesario para depositar todo o cobre

Outros símbolos

Cantidade de sustancia (número de moles) n Carga eléctrica Q

Ecuacións

Intensidade de corrente eléctrica I = Q / t

Solución:

Calcúlase a cantidade de ión cobre(II) presente na disolución:

$$n(Cu^{2+})=0.25 \text{ dm}^3 \text{ D } Cu^{2+} \frac{0.10 \text{ mol } Cu^{2+}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}}=0.025 \text{ mol } Cu^{2+}$$

A reacción no cátodo é:

$$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$$

Calcúlase a cantidade de electróns necesaria para que se deposite todo o cobre, mirando a ecuación axustada da reacción:

$$n(e) = 0.025 \text{ mol Cu}^{2+} \cdot \frac{2 \text{ mol e}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} = 0.050 \text{ mol e}$$

Calcúlase a carga eléctrica equivalente:

$$Q = 0,050 \text{ mol } e \cdot \frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol } e} = 4,8 \cdot 10^3 \text{ C}$$

Calcúlase o tempo coa expresión da intensidade:

$$I = \frac{Q}{t} \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{4.8 \cdot 10^{3} \text{ C}}{1.5 \text{ A}} = 3.2 \cdot 10^{3} \text{ s} = 54 \text{ min.}$$

b)

Datos Cifras significativas: 3

Volume $V = 1,50 \text{ dm}^3 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Temperatura $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C} = 308 \text{ K}$

Cantidade inicial de tetraóxido de dinitróxeno $n_0(N_2O_4) = 0,0800 \text{ mol}$

Presión no equilibrio $p = 2,27 \text{ atm} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa/atm} = 2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Constante dos gases ideais $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Porcentaxe de N_2O_4 disociado α

Ecuacións

Concentración da substancia X [X] = n(X) / V

Ecuación de estado dos gases ideais $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

Constante do equilibrio: $a + b = c + d = C + d = K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]_e^b \cdot \left[B\right]_e^b}$

Solución:

b) A ecuación química é:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Chamando x á cantidade de N₂O₄ que se disocia ata chegar ao equilibrio, pódese escribir:

		N ₂ O ₄	\rightleftharpoons	2 NO ₂	
Cantidade inicial	n_0	0,0800		0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_{ m r}$	х	\rightarrow	2 x	mol
Cantidade no equilibrio	$n_{\rm e}$	0,0800 - x		2 x	mol

A cantidade total de gas no equilibrio será

$$n_{\rm t} = 0.0800 - x + 2 \ x = 0.0800 + x$$

Por outra banda, pódese calcular a cantidade de gas a partir da presión total

$$n_{\rm t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 308 \text{ K}} = 0,135 \text{ mol gas}$$

Despexando

$$x = 0.135 - 0.080 = 0.055$$
 mol de N₂O₄ que se disocian

A porcentaxe de N₂O₄ disociado é:

$$\alpha = \frac{n_{\rm r}}{n_0} = \frac{0.055}{0.080} = 0.69 = 69 \%$$

5. No laboratorio constrúese a seguinte pila en condicións estándar:

$$Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq, 1M) \mid | Ag^{+}(aq, 1M) \mid Ag(s)$$

a) Fai un debuxo da montaxe, indicando o material e os reactivos necesarios.

b) Escribe as semirreaccións de redución e oxidación, a reacción iónica global da pila e calcula o potencial da mesma en condicións estándar.

Datos: $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}; E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}.$ (A.B.A.U. extr. 19)

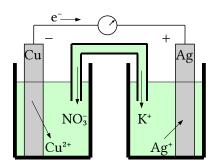
Solución:

a) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas.

Reactivos: láminas de aluminio e cobre puídas, disolucións de nitrato de prata de concentración 1 mol/dm³ e nitrato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de nitrato de potasio para a ponte salina.

A montaxe da pila no laboratorio consistiría en dous recipientes, por exemplo dous vasos de precipitados, conectados por unha ponte salina. Un recipiente contería unha solución de nitrato de prata e un eléctrodo de prata metálica, mentres que o outro contería unha solución de nitrato de cobre(II) e un eléctrodo de cobre metálico.

Os dous eléctrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir a f.e.m. da pila.



O sentido de circulación dos electróns será desde o polo negativo (ánodo Cu) cara ao polo positivo (cátodo Ag) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.

b) Nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de prata e outro de cobre en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación do cobre e a redución do ión prata.

Oxidación: Cu(s) \rightarrow Cu²⁺(ac) + 2 e⁻ E° = -0,34 V (Ánodo -) Redución: $2 \text{ Ag}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{ e}^{-}$ \rightarrow 2 Ag(s) E° = +0,80 V (Cátodo +) Reacción global: Cu(s) + 2 Ag⁺(ac) \rightarrow Cu²⁺(ac) + 2 Ag(s) E° = +0,46 V

O criterio para indicar se unha reacción é espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A reacción é espontánea porque a relación entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial de reacción é:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+0.46) < 0$$

Cuestións e problemas das <u>Probas de avaliación de Bacharelato para o acceso á Universidade</u> (A.B.A.U. e P.A.U.) en Galiza.

Respostas e composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

Algúns cálculos fixéronse cunha folla de cálculo de LibreOffice do mesmo autor.

Algunhas ecuacións e as fórmulas orgánicas construíronse coa extensión CLC09 de Charles Lalanne-Cassou.

A tradución ao/desde o galego realizouse coa axuda de traducindote, de Óscar Hermida López.

Procurouse seguir as recomendacións do Centro Español de Metrología (CEM).

Consultouse ao Copilot de Microsoft Edge e tivéronse en conta algunhas das súas respostas nas cuestións.

Actualizado: 16/03/24