

QUÍMICA

O exame consta de 8 preguntas de 2 puntos, das que poderá responder un **MÁXIMO DE 5**, combinadas como queira. Cada pregunta **vale 2 puntos (1 punto por apartado)**. Se responde máis preguntas das permitidas, **só se corruxirán as 5 primeiras respondidas**.

PREGUNTA 1.

- 1.1. Dados os elementos con números atómicos $Z = 12$ e $Z = 16$, indique **razoadamente** cal deles terá un maior primeiro potencial de ionización.
- 1.2. Explique **razoadamente** se é posible que exista un electrón definido polos números cuánticos (3, 1, 0, 1/2) no elemento de número atómico $Z = 26$.

PREGUNTA 2.

2.1. En base ao modelo de repulsión de pares de electróns da capa de valencia (TRPECV), prediga **razoadamente** para a molécula de AlCl_3 a súa xeometría electrónica suxerindo o valor aproximado do ángulo de enlace e indique o tipo de hibridación que empregaría o átomo de aluminio na molécula para formar os enlaces correspondentes.

2.2. Explique que tipo de enlace químico debe romperse ou que forza de atracción debe vencerse para: fundir cloruro de potasio fundir diamante ferver auga.

PREGUNTA 3.

3.1. Escriba as fórmulas semidesenvolvidas dos seguintes compostos, nomee o seu grupo funcional, e **xustifique** se algún deles presenta isomería óptica: ácido 3-pentenoico, 2-hidroxipropanal, etanoato de metilo e propino.

3.2. Dadas dúas disolucións, unha de ácido nítrico e outra de HNO_2 ($K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$), **razoe** cal delas terá un pH menor se ambas teñen a mesma concentración inicial.

PREGUNTA 4.

Para a reacción $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, o valor de $K_c = 5$ a 530°C . Se reaccionan 2,0 moles de CO(g) con 2,0 moles de $\text{H}_2\text{O(g)}$ nun reactor de 2 L:

- 4.1. Calcule a concentración molar de cada especie no equilibrio á devandita temperatura.
- 4.2. Determine o valor de K_p e razoe como se verá afectado o equilibrio se introducimos no reactor máis cantidade de CO(g) sen variar a temperatura nin o volume.

PREGUNTA 5.

Pola acción do ácido HCl de riqueza 36 % en peso e densidade $1,19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, o óxido de manganeso(IV) transfórmase en cloruro de manganeso(II), obténdose ademais cloro gasoso e auga.

- 5.1. Axuste as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.
- 5.2. Calcule o volume de HCl que será necesario para obter 3 litros de cloro gasoso a 25°C e 1 atm de presión.

PREGUNTA 6.

A solubilidade do hidróxido de manganeso(II) en auga é de $1,96 \text{ mg/L}$. Calcule:

- 6.1. O produto de solubilidade desta substancia e o pH da disolución saturada.
- 6.2. A solubilidade do hidróxido de manganeso(II) nunha disolución $0,10 \text{ M}$ de hidróxido de sodio, considerando que este sal está totalmente dissociado.

PREGUNTA 7.

Mesturamos nun vaso de precipitados 25 mL dunha disolución de CaCl_2 $0,02 \text{ M}$ con 25 mL dunha disolución de Na_2CO_3 $0,03 \text{ M}$, formándose un precipitado no fondo do vaso.

- 7.1. Escriba a reacción química que ten lugar, nomee e calcule a cantidade en gramos do precipitado obtido.
- 7.2. Describa o procedemento que levaría a cabo no laboratorio para separar o precipitado, debuxando a montaxe que empregaría e nomeando o material.

PREGUNTA 8.

Constrúese no laboratorio a seguinte pila galvánica: $|\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})|\text{Cu(s)}|$.

- 8.1. Escriba as semirreaccións de oxidación, de redución e a reacción global. Calcule a forza electromotriz da pila.
- 8.2. Debuxe un esquema da pila, representando as semicelas que actúan como ánodo e como cátodo, detallando material e reactivos, así como o sentido do fluxo dos electróns durante o funcionamento da pila.
- Datos: $R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/(K} \cdot \text{mol)}$; $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$.

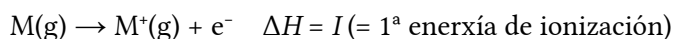
Solucións

1. a) Dados os elementos con números atómicos $Z = 12$ e $Z = 16$, indica razoadamente cal deles terá un maior primeiro potencial de ionización.
b) Explica razoadamente se é posible que exista un electrón definido polos números cuánticos $(3, 1, 0, 1/2)$ no elemento de número atómico $Z = 26$.

(A.B.A.U. extr. 23)

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



É unha propiedade periódica. Aumenta cara á dereita na táboa periódica, debido á diminución do raio atómico.

As configuracións electrónicas dos elementos son:

$Z = 12$ (Mg): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$Z = 16$ (S): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Ambos elementos atópanse no terceiro período.

O primeiro potencial de ionización do magnesio implica a eliminación dun electrón do orbital 3s, mentres que no caso do xofre implica a eliminación dun electrón do orbital 3p. Os orbitais 3p teñen unha maior carga nuclear efectiva que os orbitais 3s. Tamén o raio atómico do xofre ($Z = 16$) é menor que o do magnesio ($Z = 12$), polo que os electróns 3p do xofre están máis próximos ao núcleo que os do magnesio.

Por estas dúas razóns, requírese máis enerxía para eliminar o último electrón do xofre que do magnesio.

Polo contrario, arrincar un electrón dun orbital cheo, como o $3s^2$, require unha enerxía extra, debido á estabilidade dos orbitais cheos. Ademais, a distribución que queda despois de arrincar un electrón ao xofre, é de orbitais semicheos, $3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$, que é relativamente estable, o que fai que a enerxía precisa sexa menor que a do elemento anterior P ($Z = 15$). Pero este efecto é inferior aos dous anteriores.

(Os valores das primeiras enerxías de ionización destes elementos é: Mg: 737,7 e S: 999,6 kJ/mol).

Por tanto, o xofre ($Z = 16$) terá un maior primeiro potencial de ionización que o magnesio ($Z = 12$).

Solución:

A configuración electrónica do elemento de número atómico $Z = 26$ é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

Os tres primeiros números cuánticos definen as propiedades do orbital atómico:

n: principal, indica o nivel de enerxía. Os valores posibles son números enteiros: $n = 1, 2, 3, \dots$

l: secundario, indica a forma do orbital. Os valores posibles son: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

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

O último número cuántico:

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

Un electrón definido polos números cuánticos $(3, 1, 0, 1/2)$ atoparíase nun orbital do nivel de enerxía: $n = 3$, nun orbital tipo p ($l = 1$), en calquera das tres orientacións posibles ($m = -1, 0, 1$) e cun valor do número cuántico de spin permitido ($s = +\frac{1}{2}$)

É posible, e correspondería a calquera electrón nun orbital 3p.

- 2.1 En base ao modelo de repulsión de pares de electróns da capa de valencia (TRPECV), predí razoadamente para a molécula de $AlCl_3$ a súa xeometría electrónica suxerindo o valor aproximado do ángulo de enlace e indica o tipo de hibridación que empregaría o átomo de aluminio na molécula para formar os enlaces correspondentes.

(A.B.A.U. extr. 23)

Solución:

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 repul-

sión 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 $109,5^\circ$.

Molécula de cloruro de aluminio: AlCl_3 .

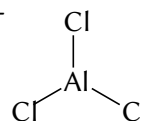
O átomo central é do aluminio, que ten tres electróns na capa de valencia. A configuración electrónica do átomo de aluminio ($Z = 13$) no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, pero para formar tres enlaces ten que separar («desaparear») os dous electróns $3s$, elevando un deles ao orbital $3p$. O custo de enerxía de excitación compénsase coa enerxía dos enlaces que se van a formar. A configuración electrónica do átomo de aluminio excitado é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1$.

Os tres electróns desapareados forman tres enlaces, cada un cun electrón desapareado dun átomo de cloro, como se ve no diagrama de puntos de electróns de Lewis:



(A molécula AlCl_3 é unha excepción á regra do octete, que establece que os átomos tenden a unirse de xeito que cada átomo teña oito electróns na súa capa de valencia. No átomo de aluminio só hai seis (tres pares de) electróns).

Segundo a TRPECV, a xeometría electrónica de 3 pares de electróns é triangular plana. A molécula é triangular plana, cun ángulo Cl-Al-Cl de 120° .



Na teoría da hibridación, os orbitais s , p_x , p_y e p_z , solucións da ecuación de onda para certas condicións rexidas polos números cuánticos n , l e m , poden substituírse por certas combinacións lineais deles chamadas orbitais híbridos.

Combinando os orbitais s e p pódense formar tres tipos de orbitais híbridos:

- 2 orbitais sp , formados pola hibridación do orbital s e un orbital p . Están dirixidos en sentidos opostos dunha liña recta, formando un ángulo de 180° .

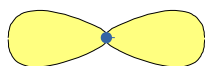
(Quedan dous orbitais p sen hibridar, que poderían formar parte de enlaces π).

- 3 orbitais sp^2 , formados pola hibridación do orbital s e dous orbitais p . Están dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero, formando ángulos de 120° .

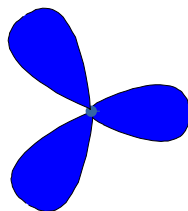
(Queda un orbital p sen hibridar que podería ser parte dun enlace π).

- 4 orbitais sp^3 , formados pola hibridación do orbital s e os tres orbitais p . Están dirixidos cara aos vértices dun tetraedro, formando ángulos de $109,5^\circ$.

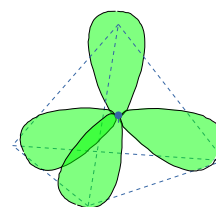
2 híbridos sp



3 híbridos sp^2



4 híbridos sp^3



A hibridación que presenta o átomo de aluminio neste composto es sp^2 , que é a que corresponde unha distribución triangular plana con ángulos de 120° .

2.2 Explica que tipo de enlace químico debe romperse ou que forza de atracción debe vencerse para:

- Fundir cloruro de potasio.
- Fundir diamante.
- Ferver auga.

(A.B.A.U. extr. 23)

Solución:

a) Cloruro de potasio: KCl . Enlace iónico.

O enlace iónico explica a unión entre átomos de diferente electronegatividade. O cloro é un elemento moi electronegativo, tanto que a captura dun electrón é un proceso exotérmico, favorecido polo feito de que o ión cloruro acada a configuración electrónica dun gas nobre. O potasio é moi pouco electronegativo, e a perda de un electrón para ter unha configuración estable é un proceso que require unha cantidade moi pe-

quena de enerxía. A enerxía de rede, xunto coa afinidade electrónica, compensa os achegues enerxéticos necesarios para a súa formación.

Para fundir cloruro de potasio, hay que proporcionar unha enerxía que supere a enerxía de rede que mantén unidos aos ións.

b) Diamante: C. Enlace covalente atómico.

Os átomos de carbono, no diamante, están unidos por enlaces covalentes. Cada átomo de carbono está unido a outros catro átomos con enlace covalente, nunha rede cristalina. A forza dos enlaces é moi grande, o que xustifica as altas temperaturas de fusión e a dureza máxima do diamante.

Para fundir diamante, a enerxía que se necesita é moi elevada para poder romper os enlaces entre os átomos de carbono.

c) Auga: H₂O. Forzas intermoleculares de ponte de hidróxeno.

Se consideran tres tipos de forzas intermoleculares: de dispersión, dipolo-dipolo e pontes de hidróxeno.

- As forzas de dispersión ou de Van der Waals están presentes en todos os compostos covalentes. En principio son as máis débiles, pero aumentan considerablemente coa masa molecular do composto.
- As seguintes en intensidade son as forzas dipolo-dipolo. Aparecen en compostos que teñan moléculas con momento dipolar. Para que haxa momento dipolar nun enlace debe haber unha diferenza de electronegatividade entre os átomos que une. Ademais, as moléculas deben ter unha asimetría que permita que os vectores momento dipolar dos enlaces non se anulen.
- As de maior intensidade son os chamados pontes de hidróxeno ou enlaces de hidróxeno. As presentan moléculas que conteñen átomos pequenos (do segundo período) moi electronegativos (N, O e F) unidos a átomos de hidróxeno.

As moléculas de auga están unidas por pontes de hidróxeno que son forzas de maior intensidade que as de dipolo-dipolo (que tamén están presentes na auga) e que as de Van der Waals, xa que conteñen átomos de hidróxeno unidos a un elemento electronegativo do segundo período (o osíxeno) e a molécula de auga é polar.

3.1. Escribe as fórmulas semidesenvolvidas dos seguintes compostos, nomee o seu grupo funcional, e xustifique se algún deles presenta isomería óptica:

ácido 3-pentenoico, 2-hidroxipropanal, etanoato de metilo e propino.

(A.B.A.U. extr. 23)

Solución:

a) Ácido 3-pentenoico: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ grupo carboxilo (-COOH)

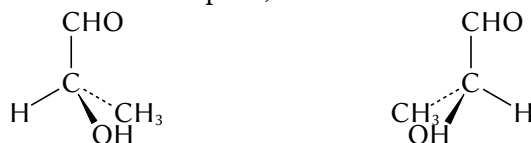
b) 2-Hidroxipropanal: $\text{CH}_3\text{-CH}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ grupo hidroxilo (-OH) e

grupo carbonilo (-CHO)

c) Etanoato de metilo: $\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-CH}_3 \end{smallmatrix}$ grupo acilo (-COO-)

d) Propino: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ grupo etinilo (-C≡CH)

O 2-hidroxipropanal presenta isomería óptica porque o carbono 2 é un carbono asimétrico (quiral). Está unido a catro substituíntes diferentes: metilo (-CH₃), hidróxeno (-H), hidroxilo (-OH) e carbonilo (-CHO). Ten dous isómeros ópticos que son imaxes no espello, chamados enantiómeros.



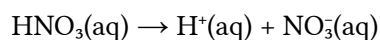
3.2. Dadas dúas disolucións, unha de ácido nítrico e outra de HNO₂ (K_a(HNO₂) = 7,2·10⁻⁴), razoe cal delas terá un pH menor se ambas teñen a mesma concentración inicial.

**Solución:**

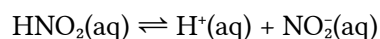
O pH da disolución do ácido forte é menor.

Un pH ácido é menor que 7. Canto máis afastado de 7 estea, máis ácido será.

O ácido nítrico é un ácido forte e está totalmente dissociado.



O HNO_2 , ácido nitroso, é un ácido débil e está só parcialmente dissociado.



Canto máis débil sexa o ácido, menor serán a súa constante de acidez, o seu grao de disociación e a concentración de ións H^+ .

Compáranse os pH de disolucións de concentración 1 mol/dm^3 dos dous ácidos.

O ácido nítrico está totalmente dissociado. A concentración de ións hidróxeno, na disolución de concentración 1 mol/dm^3 de ácido nítrico valerá:

$$[\text{H}^+]_1 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Se chamamos c_0 á concentración da disolución de ácido nitroso, a concentración (c) de ácido dissociado pódese expresar en función do grao (α) de disociación como, $c = \alpha \cdot c_0$, e as concentracións no equilibrio serían:

		HNO_2	\rightleftharpoons	H^+	NO_2^-	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	c_0		≈ 0	0	mol/dm^3
$[\text{X}]_d$	Concentración dissociada ou formada	$\alpha \cdot c_0$	\rightarrow	$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm^3
$[\text{X}]_e$	Concentración no equilibrio	$c_0 (1 - \alpha)$		$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm^3

O grao de disociación (α) pode calcularse a partir da constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e} = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{c_0 (1 - \alpha)} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Se o grao de disociación α é suficientemente pequeno, $\alpha < 0,05 = 5 \%$, queda:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{1}} = 0,027$$

A concentración de ións hidróxeno, na disolución de concentración 1 mol/dm^3 de ácido nitroso valerá:

$$[\text{H}^+]_2 = \alpha \cdot c_0 = 0,027 \cdot 1 = 0,027 \text{ mol/dm}^3$$

Os pH das dúas disolucións valerían:

$$\text{HNO}_3 \quad \text{pH}_1 = -\log[\text{H}^+]_1 = -\log(1) = 0$$

$$\text{HNO}_2 \quad \text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_2 = -\log(1 \cdot 0,027) = 1,6$$

O pH do ácido débil está máis cerca de 7, é maior que o do ácido forte.

4. Para a reacción $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, o valor de $K_c = 5$ a 530°C . Se reaccionan 2,0 moles de CO(g) con 2,0 moles de $\text{H}_2\text{O(g)}$ nun reactor de 2 L:

- Calcula a concentración molar de cada especie no equilibrio á devandita temperatura.
- Determina o valor de K_p e razoa como se verá afectado o equilibrio se introducimos no reactor máis cantidade de CO(g) sen variar a temperatura nin o volume.

(A.B.A.U. extr. 23)

$$\text{Rta.: } [\text{CO}_2]_e = [\text{H}_2]_e = 0,69 \text{ mol/dm}^3; [\text{CO}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = 1,0 - 0,69 = 0,3 \text{ mol/dm}^3; \text{ b) } K_p = 5; \rightarrow$$

Datos

Constante de equilibrio

Temperatura

Cifras significativas: 2

$$K_c = 5,0$$

$$T = 530^\circ\text{C} = 803 \text{ K}$$

Datos

Cantidade inicial de CO

Concentración inicial de H₂O

Volume

Incógnitas

Concentracións no equilibrio

Constante de equilibrio en función das presións

Ecuacións

Concentración da substancia X

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 2** $n_0(\text{CO}) = 2,0 \text{ mol CO}$ $n_0(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ mol H}_2\text{O}$ $V = 2,0 \text{ dm}^3$ $[\text{H}_2]_e, [\text{CO}_2]_e, [\text{H}_2\text{O}]_e, [\text{CO}]_e$ K_p $[X] = n(X) / V$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Solución:

a) As concentracións iniciais son:

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = [\text{CO}]_0 = 2,0 \text{ mol} / 2 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Chamando x ás concentracións en mol/dm³ de CO que reaccionan pódese escribir:

		CO	H ₂ O	\rightleftharpoons	CO ₂	H ₂	
Concentración inicial	$[\text{X}]_0$	1,0	1,0		0	0	mol/dm ³
Concentración que reacciona ou se forma	$[\text{X}]_r$	x	x	\rightarrow	x	x	mol/dm ³
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_{eb}$	$1,0 - x$	$1,0 - x$		x	x	mol/dm ³

A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e} = \frac{x \cdot x}{(1,0 - x) \cdot (1,0 - x)} = 5,0$$

Resolvendo a ecuación de segundo grao dá dúas solucións.

$$\frac{x}{(1,0 - x)} = \pm \sqrt{5,0} = \pm 2,2$$

$$x = \pm 2,2 (1,0 - x)$$

$$x + 2,2 x = 2,2 \Rightarrow x = 2,2 / 3,2 = 0,69$$

$$x - 2,2 x = 2,2 \Rightarrow x = -2,2 / 1,2 = -1,8$$

Unha delas (-1,8) non é válida, xa que supoñería a existencia de concentracións negativas no equilibrio. A outra solución é $x = 0,69 \text{ mol/dm}^3$.

As concentracións no equilibrio son:

$$[\text{CO}_2]_e = [\text{H}_2]_e = 0,69 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CO}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = 1,0 - 0,69 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$$

b) A constante de equilibrio en función das presións será:

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}_2) \cdot p_e(\text{H}_2)}{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{CO})} = \frac{\left(\frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V}\right)}{\left(\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}\right)} = \frac{[\text{CO}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e} \cdot \frac{R \cdot T \cdot R \cdot T}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_c = 5,0$$

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, ou diminúa o volume.

Se se aumenta a cantidade de monóxido de carbono, para que K_c permaneza constante, ou ben deberá aumentar o numerador $n_e(\text{CO}_2)$ e $n_e(\text{H}_2)$, ou diminuír a cantidade de auga no denominador $n_e(\text{H}_2\text{O})$. O equili-

brio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis CO_2 e H_2 e menos H_2O .

5. Pola acción do ácido HCl de riqueza 36 % en masa e densidade $1,19 \text{ g/cm}^3$, o óxido de manganeso(IV) transfórmase en cloruro de manganeso(II), obténdose ademais cloro gasoso e auga.
- Axusta as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.
 - Calcula o volume de HCl que será necesario para obter 3 litros de cloro gasoso a 25°C e 1 atm de presión.

(A.B.A.U. extr. 23)

Rta.: a) $2 \text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$; $4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$;
b) $V(\text{HCl}) = 41,7 \text{ cm}^3$ (D)

Datos

Disolución de HCl : riqueza
densidade
Gas cloro: temperatura
presión
volume

Constante dos gases ideais

Masa molar do ácido clorhídrico

Incógnitas

Volume de disolución de HCl necesario

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles)

Ecuacións

De estado dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$r = 36,0 \%$

$\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$

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

$p = 1,00 \text{ atm}$

$V = 3,00 \text{ dm}^3$

$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$

V_d

n

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

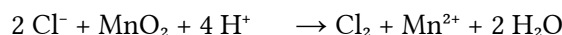
Solución:

a) Escríbense as semirreaccións iónicas:

Oxidación: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Redución: $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Obtense a ecuación iónica axustada, sumándoas:



Obtense a ecuación global sumando 2Cl^- a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos:



b) Calcúlase a cantidade de cloro producida, supoñendo comportamento ideal para o gas cloro:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 3,00 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,123 \text{ mol Cl}_2$$

Calcúlase a cantidade de ácido clorhídrico que se consome, mirando a ecuación axustada da reacción:

$$n(\text{HCl}) = 0,123 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,490 \text{ mol HCl}$$

Calcúlase o volume de disolución que o contén:

$$V_d(\text{HCl}) = 0,490 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g D}}{35,0 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}}{1,19 \text{ g D}} = 41,7 \text{ cm}^3 \text{ D}$$

6. A solubilidade do hidróxido de manganeso(II) en auga é de $1,96 \text{ mg/dm}^3$. Calcula:

- a) O produto de solubilidade desta substancia e o pH da disolución saturada.
 b) A solubilidade do hidróxido de manganeso(II) nunha disolución de concentración 0,10 mol/dm³ de hidróxido de sodio, considerando que este sal está totalmente dissociado.

(A.B.A.U. extr. 23)

Rta.: a) $K_s = 4,28 \cdot 10^{-14}$; pH = 9,64; b) $s_2 = 4,28 \cdot 10^{-12}$ mol/dm³



Datos

Solubilidade do hidróxido de manganeso(II)

Concentración da disolución de hidróxido de sodio

Cifras significativas: 3

$s' = 1,96$ mg/dm³

$[\text{NaOH}] = 0,100$ mol/dm³

Incógnitas

Produto de solubilidade do hidróxido de manganeso(II)

K_s

Solubilidade do hidróxido de manganeso(II) en D NaOH 0,1 mol/dm³

s_2

Masa molar do hidróxido de manganeso(II)

$M(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 89,0$ g/mol

Ecuacións

Cantidade (número de moles)

$n = m / M$

Concentración molar (mol/dm³)

$s = n / V = s' / M$

pH

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

pOH

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

Produto iónico da auga

$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$

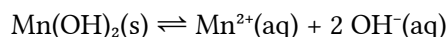
$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$

Produto de solubilidade do equilibrio: $B_b A_a(s) \rightleftharpoons b B^{\beta+}(aq) + a A^{\alpha-}(aq)$

$K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

Solución:

a) O equilibrio de solubilidade é:



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

		$\text{Mn}(\text{OH})_2$	\rightleftharpoons	Mn^{2+}	2OH^-	
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_e$			s	$2s$	mol/dm ³

Calcúlase a concentración molar dunha disolución saturada de hidróxido de manganeso(II) en auga:

$$s = \frac{1,96 \text{ mg Mn}(\text{OH})_2}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mn}(\text{OH})_2}{89,0 \text{ g Mn}(\text{OH})_2} = 2,20 \cdot 10^{-5}$$

Calcúlase a constante de equilibrio K_s :

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^2 = s (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (2,20 \cdot 10^{-5})^3 = 4,28 \cdot 10^{-14}$$

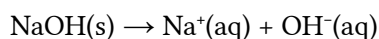
Calcúlanse o pOH e o pH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2s) = -\log(2 \cdot 2,20 \cdot 10^{-5}) = 4,36$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 4,36 = 9,64$$

Análise: O pH é básico.

b) O hidróxido de sodio está totalmente dissociado.



A concentración de ión hidróxido é:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,100 \text{ mol OH}^-/\text{dm}^3 \text{ D}$$

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

		Mn(OH)_2	\rightleftharpoons	Mn^{2+}	2 OH^-	
Concentración inicial	$[\text{X}]_0$			0	0,100	mol/dm^3
Concentración que reacciona ou se forma	$[\text{X}]_r$	s_2	\rightarrow	s_2	$2 s_2$	mol/dm^3
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_e$			s_2	$0,100 + 2 s_2$	mol/dm^3

A constante de equilibrio K_s é:

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^2 = s_2 \cdot (0,100 + 2 s_2)^2 = 4,28 \cdot 10^{-14}$$

En primeira aproximación, pódese considerar desprezable s_2 fronte a 0,100, ($s_2 \ll 0,100$). Entón:

$$s_2 \cdot (0,100)^2 \approx 4,28 \cdot 10^{-14}$$

$$s_2 = \frac{4,24 \cdot 10^{-14}}{(0,100)^2} = 4,28 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

Compróbase que é desprezable.

Análise: A solubilidade do hidróxido de manganeso(II) na disolución de hidróxido de sodio é menor que a solubilidade en auga, debido ao efecto do ión común hidróxido.

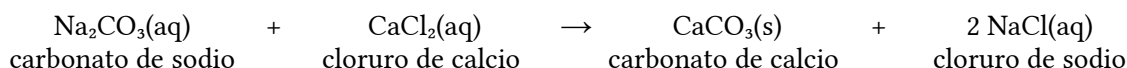
7. Mesturamos nun vaso de precipitados 25 cm^3 dunha disolución de CaCl_2 de concentración 0,02 mol/dm^3 con 25 cm^3 dunha disolución de Na_2CO_3 de concentración 0,03 mol/dm^3 , formándose un precipitado no fondo do vaso.
- Escrebe a reacción química que ten lugar, nomea e calcula a cantidade en gramos do precipitado obtido.
 - Describe o procedemento que levaría a cabo no laboratorio para separar o precipitado, debuxando a montaxe que empregarías e nomeando o material.

(A.B.A.U. extr. 23)

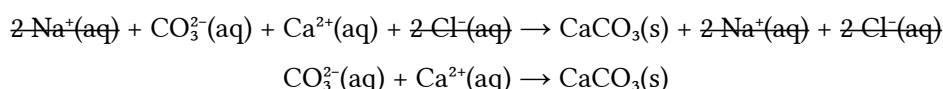
Rta.: a) $m = 0,050 \text{ g CaCO}_3$

Solución:

a) Escríbese a reacción da reacción química axustada:



Ionízanse os compostos solubles e escríbese a reacción iónica de precipitación do carbonato de calcio:



Cálculo da masa de precipitado (supoñendo 2 cifras significativas).

Para a determinación do reactivo limitante, calcúlanse as cantidades iniciais dos reactivos.

Calcúlase a cantidade dun deles necesaria para reaccionar completamente co outro, mirando a ecuación axustada da reacción.

Identifícase ao reactivo limitante, comprobando se a cantidade necesaria é maior ou menor que a que hai. Calcúlanse as cantidades iniciais dos reactivos:

$$n_0(\text{CaCl}_2) = 25 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,020 \text{ mol CaCl}_2}{1 \text{ dm}^3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaCl}_2$$

$$n_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 25 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,03 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ dm}^3} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

Calcúlase a cantidade de carbonato de sodio necesaria para reaccionar co cloruro de calcio, mirando a ecuación axustada da reacción:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaCl}_2 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CaCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

Como a cantidade necesaria, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, é menor que a inicial, $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, o reactivo limitante non é o carbonato de sodio, senón o cloruro de calcio.

Calcúlase a masa de carbonato de calcio que se obtén, mirando a ecuación axustada da reacción:

$$m = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaCl}_2 \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCl}_2} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,050 \text{ g CaCO}_3$$

Procedemento

Para separar o precipitado, colócase un papel de filtro circular nun funil büchner, axustándoo para non deixar orificios libres, e humedécese con auga para que quede adherido.

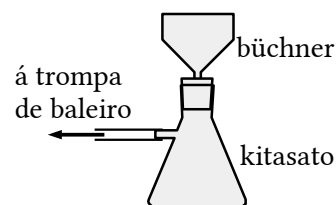
Axústase o funil büchner sobre un matraz kitasato e conéctase a rama lateral do kitasato a unha trompa de baleiro.

Ábrese a billa e vértase o contido do vaso (precipitado e líquido) no funil.

Bótase máis auga sobre o precipitado que aínda queda no vaso para levalo ao funil.

Cando xa non gotee máis auga no interior do kitasato, desencáixase o funil e péchase a billa.

Quítase o papel de filtro e déixase a secar un día ou dous.



8. Constrúese no laboratorio a seguinte pila galvánica: $[\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})|\text{Cu(s)}]$.

- Escrebe as semirreaccións de oxidación, de redución e a reacción global. Calcula a forza electromotriz da pila.
- Debuxa un esquema da pila, representando as semicelas que actúan como ánodo e como cátodo, detallando material e reactivos, así como o sentido do fluxo dos electróns durante o funcionamento da pila.

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$.

(A.B.A.U. extr. 23)

Rta.: a) $E^\circ = 0,46 \text{ V}$.

Solución:

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

Redución: $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} \quad E^\circ = 0,34 \text{ V} \quad (\text{Cátodo } +)$

Oxidación: $\text{Pb(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{ e}^- \quad E^\circ = 0,12 \text{ V} \quad (\text{Ánodo } -)$

Reacción global: $\text{Pb(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu(s)} \quad E^\circ = 0,46 \text{ V}$

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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+0,46) < 0$$

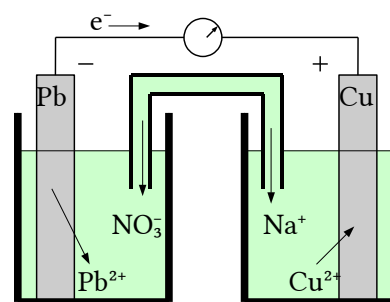
b) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm^3 , un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas.

Reactivos: láminas de cobre e chumbo puídas, disolucións de nitrato de chumbo(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, de concentración 1 mol/dm^3 e nitrato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, de concentración 1 mol/dm^3 . Disolución de nitrato de sodio, NaNO_3 , 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 chumbo(II) e un eléctrodo de chumbo metálico, 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 Pb) cara ao polo positivo (cátodo Cu) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.



Cuestións e problemas das [Probas de avaliación de Bacharelato para o acceso á Universidade](#) (A.B.A.U. e P.A.U.) en Galiza.

[Respostas](#) e composición de [Alfonso J. Barbadillo Marán](#).

Alguns 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