

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade Convocatoria Extraordinaria 2022

Código: 24

QUÍMICA

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

PREGUNTA 1.

Dados os elementos A e B con números atómicos 19 e 35, respectivamente:

- 1.1. Escriba as súas configuracións electrónicas e razoe cal ten maior radio e cal posúe maior afinidade electrónica.
- 1.2. Xustifique que tipo de enlace se podería formar entre A e B, que fórmula empírica lle correspondería ao composto resultante e indique algunha propiedade do composto formado.

PREGUNTA 2.

- 2.1. Razoe mediante as reaccións correspondentes o pH que terán as disolucións acuosas das seguintes especies químicas: NaNO₃ e NH₄NO₃.
- <u>2.2.</u> Aplicando a teoría de repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) xustifique a xeometría electrónica e molecular das seguintes especies: tetrafluoruro de carbono e tricloruro de arsénico.

PREGUNTA 3.

- 3.1. Complete as seguintes reaccións nomeando todos os produtos orgánicos presentes nelas, tanto reactivos como produtos, e indique a que tipo de reacción se corresponden: $CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7. H^+}$
- 3.2. As temperaturas de fusión dos halóxenos que se observan experimentalmente son: F_2 –218 °C, Cl_2 -101 °C, Br_2 –7 °C, I_2 114 °C. Xustifique razoadamente estes valores.

PREGUNTA 4.

Considere o seguinte equilibrio: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Introdúcense 4,4 g de CO_2 nun recipiente de 2 L a 337 °C e unha cantidade suficiente de H_2S para que, unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total sexa de 10 atm. Se na mestura en equilibrio hai 0,01 moles de auga, calcule:

- 4.1. As concentracións de cada unha das especies no equilibrio.
- 4.2. Os valores de K_c e K_p á devandita temperatura.

PREGUNTA 5.

A 25 °C disólvense un máximo de 0,07 g de ioduro de chumbo(II) en 100 mL de auga. Calcule:

- 5.1. A concentración de ións chumbo(II) e ións ioduro nunha disolución acuosa saturada.
- 5.2. O produto de solubilidade (K_{ps}) do ioduro de chumbo(II) a 25 °C.

PREGUNTA 6.

O catión ferro (II) pode ser oxidado tal como ocorre nesta reacción:

$$KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$$

- 6.1. Axuste a ecuación iónica empregando o método do ión-electrón e escriba a ecuación molecular redox axustada.
- 6.2. Sabendo que se empregaron 26,0 mL dunha disolución de permanganato de potasio de concentración 0,025 M para valorar 25,0 mL dunha disolución que contén Fe²+, calcule a concentración da disolución de Fe²+.

PREGUNTA 7.

Emprégase unha disolución de ácido nítrico de riqueza 2 % en masa e densidade 1,009 g⋅mL⁻¹ para neutralizar 50 mL dunha disolución 0,25 M de hidróxido de bario.

- 7.1. Escriba a reacción química que ten lugar e calcule o volume da disolución de ácido nítrico gastado.
- 7.2. Describa o procedemento experimental e nomee o material necesario para realizar a valoración.

PREGUNTA 8.

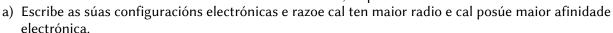
Constrúese no laboratorio unha pila galvánica con eléctrodos de Au e Cd.

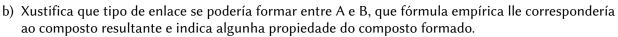
- 8.1. Escriba as reaccións que teñen lugar nos eléctrodos indicando: o ánodo e o cátodo, a reacción global e a forza electromotriz da pila.
- 8.2. Faga un esquema detallado da montaxe da pila no laboratorio, indicando material, reactivos e o sentido do fluxo dos electróns durante o funcionamento da pila.

Datos: $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm= 101,3 kPa; $E^{\circ}(Au^{3+}/Au) = +1.50 \text{ V}$; $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}$.

Solucións

1. Dados os elementos A e B con números atómicos 19 e 35, respectivamente:





(A.B.A.U. extr. 22)

Solución:

As configuracións electrónicas dos elementos neutros son:

A (Z = 19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

B (Z = 35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

O raio atómico dun elemento defínese como a metade da distancia internuclear na molécula diatómica (se forma moléculas diatómicas) ou da distancia entre dous átomos na estrutura cristalina.

As predicións da variación de raio atómico ao longo dun período baséanse no efecto da forza de atracción que exerce a carga nuclear sobre os electróns externos facendo que se aproximen ao núcleo e dean un tamaño menor.

Como regra sinxela, dise que o raio atómico aumenta nun período da táboa periódica cara á esquerda. Os elementos A (Z = 19) e B (Z = 35) atópanse no mesmo 4º período. O elemento A queda máis á esquerda e terá un raio maior.

A afinidade electrónica é a enerxía que se desprende cando un mol de átomos en fase gasosa e en estado fundamental captan un mol de electróns para dar ións mononegativos gasosos. É tanto maior canto máis próxima á estrutura electrónica de gas nobre sexa a estrutura electrónica do átomo.

O elemento B está no grupo 17, a carón dos gases nobres. É o que posúe a maior afinidade electrónica.

Solución:

b) As configuracións electrónicas dos elementos neutros son:

A (Z = 19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

B (Z = 35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

O elemento A perderá o electrón do cuarto nivel de enerxía para alcanzar a configuración do gas nobre máis próximo. Formará o ión A^+ .

O elemento B gañará 1 electrón para completar o cuarto nivel de enerxía e alcanzar a configuración do gas nobre máis próximo. Formará o ión B-.

O composto máis probable entre A e B será o composto iónico AB.

As propiedades dos compostos iónicos son:

Temperaturas de fusión e ebulición elevadas. Están marcadas polo valor da enerxía de rede, que á súa vez dependen das cargas dos ións e dos radios.

Solubilidade en disolventes polares como a auga.

Condutividade eléctrica en fase líquida, disolta ou gasosa, pola presenza de ións libres, (pero non en estado sólido, ao atoparse os ións fixos nos nós das redes cristalinas)

Elevada dureza (tamén en función da enerxía de rede) e fraxilidade.

2.1. Razoa mediante as reaccións correspondentes o pH que terán as disolucións acuosas das seguintes especies químicas: $NaNO_3$ e NH_4NO_3 .

(A.B.A.U. extr. 22)

Solución:

O nitrato de sodio terá pH neutro. Tanto o ión nitrato como o ión sodio veñen de especies fortes (o Na⁺ da base forte hidróxido de sodio e o NO₃ do ácido forte HNO₃), 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

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

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.

2.2. Aplicando a teoría de repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) xustifica a xeometría electrónica e molecular das seguintes especies: tetrafluoruro de carbono e tricloruro de arsénico.



(A.B.A.U. extr. 22)



Solución:

Molécula de tetrafluoruro de carbono: CF₄.

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°.

O átomo central é o carbono, que ten 4 electróns na súa capa de valencia.

A configuración electrónica do átomo de carbono (Z = 6) no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, que só ten dous electróns desapareados e só podería formar dous enlaces. Para poder formar catro enlaces, ten que separar («desaparear») os dous electróns $2s^2$, elevando un deles ao orbital 2p baleiro. A configuración electrónica do átomo de carbono excitado é $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_z^1$.

O custo de enerxía de excitación compénsase coa enerxía de os enlaces que se van a formar.

Os catro electróns forman enlaces covalentes σ cos catro átomos de flúor, como se ve no diagrama electrón-punto de Lewis:

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

O átomo de carbono está no centro do tetraedro e os catro átomos de flúor están nos vértices.

O ángulo F-C- F vale 109,5°.



Molécula de tricloruro de arsénico: AsCl₃.

O átomo central é o de arsénico, que ten 5 electróns na súa capa de valencia. A configuración electrónica do átomo de arsénico (Z=23) no estado fundamental é: [Ar] $4s^2$ $4p_x^1$ $4p_y^1$ $4p_z^1$. Tres destes electróns forman enlaces covalentes cos tres átomos de cloro, mentres que os outros dous permanecen como un par solitario non enlazante, como se ve no diagrama electrón-punto de Lewis: \ddot{C} \ddot

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

A forma da molécula determínase a partir da posición dos átomos (sen ter en conta os pares non enlazantes). O átomo de arsénico está no centro do tetraedro e os tres átomos de cloro están dispostos en tres vértices, pero no cuarto vértice hai un par non enlazante que non se «ve».

A forma da molécula de AsCl₃ é piramidal achatada.

Dado que o par non enlazante está máis preto do átomo de arsénico que os outros pares enlazantes σ, a repulsión entre os pares de electróns non enlazante e os pares de enlace σ é maior que entre os pares σ entre si, e fará que os átomos de cloro achéguense un pouco. O ángulo de enlace Cl-As-Cl sería algo menor que 109,5°, que é o ángulo entre os vértices dun tetraedro regular. (Segundo a Wikipedia o ángulo na molécula do AsCl₃ é de 98,5°).

3.1.	Completa as seguintes reaccións nomeando todos os produtos orgánicos presentes nelas, tanto reacti-	
	vos como produtos, e indica a que tipo de reacción se corresponden:	

$$CH_3$$
- CH_2 - CH_2 OH $\frac{K_2Cr_2O_7. H^*}{}$

(A.B.A.U. extr. 22)

Solución:

 $CH_3-CH_2-COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3-CH_2-COO-CH_3 + H_2O$

ácido butanoico metanol butanoato de metilo

É unha reacción de esterificación, que é un dos casos das reaccións de condensación.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \xrightarrow{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7.\text{ H}^+} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO} \xrightarrow{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7.\text{ H}^+} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \text{butan-1-ol} & \text{butanal} & \text{ácido butanoico} \end{array}$$

É unha reacción de oxidación. Os alcohois primarios oxídanse primeiro a aldehidos e despois a ácidos carboxílicos.

3.2. As temperaturas de fusión dos halóxenos que se observan experimentalmente son: F2, -218 °C, Cl_2 , -101 °C, Br_2 , -7 °C, I_2 , 114 °C. Xustifica razoadamente estes valores.

(A.B.A.U. extr. 22)

Solución:

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.

Ningún dos elementos presentan nin forzas dipolo-dipolo nin pontes de hidróxeno. As únicas forzas son as de Van der Waals, que se poden atribuír á aparición de dipolos instantáneos. O número de dipolos instantáneos aumenta coa cantidade de electróns, e polo tanto, coa masa molar. Por iso a temperatura de fusión aumenta coa masa molecular do elemento. Canto maior é a súa masa molecular, maiores son as forzas de Van der Waals entre as moléculas e necesitarase máis enerxía e máis temperatura para fundir o elemento.

- Considera o seguinte equilibrio: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Introdúcense 4,4 g de CO_2 nun recipiente de 2 dm³ a 337 °C e unha cantidade suficiente de H₂S para que, unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total sexa de 10 atm. Se na mestura en equilibrio hai 0,01 moles de auga, calcula:
 - a) As concentracións de cada unha das especies no equilibrio.
 - b) Os valores de K_c e K_p á devandita temperatura.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa.

(A.B.A.U. extr. 22)

Rta.: a) $[CO_2] = 0.0450$: $[H_2S] = 0.145$; $[COS] = [H_2O] = 0.00500$ mol/dm³; b) $K_c = K_p = 0.00384$.

Datos Cifras significativas: 3

Masa inicial de CO₂

Cantidade de auga no equilibrio

Gas:

 $V = 2,00 \text{ dm}^3 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ volume

 $T = 337 \text{ }^{\circ}\text{C} = 610 \text{ K}$ temperatura

 $p_{t0} = 10.0 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ presión

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

 $m_0(CO_2) = 4{,}40 \text{ g}$

 $n_{\rm e}({\rm H_2O}) = 0.0100 \; {\rm mol} \; {\rm H_2O}$

Masa molar do dióxido de carbono $M(CO_2) = 44.0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Concentracións de cada unha das especies no equilibrio

Constantes de equilibrio

 $[CO_2]_e$, $[H_2S]_e$, $[COS]_e$, $[H_2O]_e$ K_c , K_p

Ecuacións

Cantidade (número de moles)

Ecuación de estado dos gases ideais

 $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Longrightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

n = m / M

[X] = n(X) / V

Concentración da substancia X

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

 $K_{c} = \frac{\left[\mathbf{C}\right]_{e}^{c} \cdot \left[\mathbf{D}\right]_{e}^{d}}{\left[\mathbf{A}\right]_{e}^{a} \cdot \left[\mathbf{B}\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(\mathbf{C}) \cdot p_{e}^{d}(\mathbf{D})}{p_{e}^{a}(\mathbf{A}) \cdot p_{e}^{b}(\mathbf{B})}$

Solución:

a) A cantidade inicial de CO₂ é:

$$n_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,100 \text{ mol CO}_2$$

Unha vez alcanzado o equilibrio, a cantidade total de gas (suposto comportamento ideal) é:

$$n_{\text{et}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,399 \text{ mol total}$$

Da ecuación química dedúcese que a cantidade total de gas non varía co progreso da reacción.

$$CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$$

Unha forma de comprobalo é supoñer que inicialmente hai n_1 moles de $CO_2(g)$ e n_2 moles de $H_2S(g)$. Chamando x á cantidade de $CO_2(g)$ que reacciona ata que se alcanza o equilibrio, calcúlase a cantidade final de gas:

		CO ₂	H ₂ S	\rightleftharpoons	COS	H ₂ O	
Cantidade inicial	n_0	n_1	n_2		0,00	0,00	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_{\rm r}$	x	x	\rightarrow	x	x	mol
Cantidade no equilibrio	$n_{\rm e}$	$n_1 - x$	$n_2 - x$		x	x	mol

$$n_{\text{te}} = (n_1 - x) + (n_2 - x) + x + x = n_1 + n_2$$

Vese que é igual que a que había inicialmente.

Por tanto a cantidade de H₂S(g) que había inicialmente era:

$$n_0(H_2S) = 0.399 \text{ [mol total]} - 0.100 \text{ [mol CO}_2\text{]} = 0.299 \text{ mol } H_2S$$

Escribese nun cadro as cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		CO ₂	H ₂ S	=	COS	H ₂ O	
Cantidade inicial	n_0	0,100	0,299		0,00	0,00	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_{\rm r}$	x	x	\rightarrow	x	x	mol
Cantidade no equilibrio	$n_{\rm e}$					0,0100	mol

Vese que se formaron 0,0100 mol de H₂O(g)

$$x = 0.0100 \text{ mol}$$

As cantidades de todos os gases no equilibrio son:

 $n_e(CO_2) = 0.100$ [mol iniciais] -0.0100 [mol que reaccionan] =0.090 mol CO_2 no equilibrio

 $n_e(H_2S) = 0.299$ [mol iniciais] -0.0100 [mol que reaccionan] =0.289 mol H_2S no equilibrio

 $n_{\rm e}({\rm COS}) = 0.0100 \; [{\rm mol \; formados}] = 0.0100 \; {\rm mol \; COS} \; {\rm no \; equilibrio}$

Dividindo cada unha delas polo volume (2 dm³) do recipiente, obtense a concentración de cada especie no equilibrio.

$$[CO_2]_e = \frac{0,090 \text{ mol } CO_2}{2.00 \text{ dm}^3} = 0,045 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_2S]_c = \frac{0.289 \text{ mol } H_2S}{2.00 \text{ dm}^3} = 0.145 \text{ mol/dm}^3$$

$$[COS]_e = [H_2O]_e = \frac{0.0100 \text{ mol}}{2.00 \text{ dm}^3} = 0.00500 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$K_{c} = \frac{[\text{H}_{2}\text{O}]_{e} \cdot [\text{COS}]_{e}}{[\text{H}_{2}\text{S}]_{e} \cdot [\text{CO}_{2}]_{e}} = \frac{0,00500 \text{ mol H}_{2}\text{O}/\text{dm}^{3} 0,00500 \text{ mol COS}/\text{dm}^{3}}{0,145 \text{ mol H}_{2}\text{S}/\text{dm}^{3} 0,045 \text{ mol CO}_{2}/\text{dm}^{3}} = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

Como un dos factores (0,090 mol CO₂) ten só dúas cifras significativas, a constante só pode ter dúas cifras significativas.

A relación entre K_p e K_c para esta reacción é

$$K_{p} = \frac{p_{e}(H_{2}O) \cdot p_{e}(COS)}{p_{e}(H_{2}S) \cdot p_{e}(CO_{2})} = \frac{\frac{n_{e}(H_{2}O) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{e}(COS) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_{e}(H_{2}S) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{e}(CO_{2}) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[H_{2}O]_{e} \cdot [COS]_{e}}{[H_{2}S]_{e} \cdot [CO_{2}]_{e}} = K_{c}$$

Polo que

$$K_p = K_c = 3.8 \cdot 10^{-3}$$

- 5. A 25 °C disólvense un máximo de 0,07 g de ioduro de chumbo(II) en 100 cm³ de auga. Calcula:
 - a) A concentración de ións chumbo(II) e ións ioduro nunha disolución acuosa saturada.
 - b) O produto de solubilidade (K_{ps}) do ioduro de chumbo(II) a 25 °C.
- (A.B.A.U. extr. 22)

Rta.: a) $[Pb^{2+}] = 0.00152 \text{ mol/dm}^3$; $[I^-] = 0.00304 \text{ mol/dm}^3$; b) $K_s = 1.40 \cdot 10^{-8}$.

Datos Cifras significativas: 3

Solubilidade do ioduro de chumbo(II) $s' = 0,0700 \text{ g/dm}^3$

Masa molar do ioduro de chumbo(II) $M(PbI_2) = 461 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Concentración de ións chumbo(II) e ioduro nunha disolución saturada [Pb²+], [I-]

Produto de solubilidade do PbI_2 K_s

Outros símbolos

Concentración (mol/dm³) en de PbI₂ en auga

Ecuacións

Cantidade (número de moles) n = m / M

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

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) Calcúlase a solubilidade do ioduro de chumbo(II):

$$[PbI_2] = s = \frac{0,0700 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \frac{1 \text{ mol } PbI_2}{461 \text{ g}} = 0,00152 \text{ mol/dm}^3$$

O equilibrio de solubilidade é:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2 I^{-}(aq)$$

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.

		PbI ₂	\rightleftharpoons	Pb ²⁺	2 I-	
Concentración no equilibrio	[X] _e			s	2 s	mol/dm³

As concentracións dos ións son:

$$[Pb^{2+}] = s = 0.00152 \text{ mol/dm}^3$$

 $[I^-] = 2 \ s = 0.00304 \text{ mol/dm}^3$

Calcúlase a constante de equilibrio K_s :

$$K_s = [Pb^{2+}]_e \cdot [I^-]_e^2 = s (2 \ s)^2 = 4 \ s^3 = 4 \cdot (0,00152)^3 = 1,40 \cdot 10^{-8}$$

6. O catión ferro (II) pode ser oxidado tal como ocorre nesta reacción:

$$KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$$

- a) Axusta a ecuación iónica empregando o método do ión-electrón e escribe a ecuación molecular redox axustada.
- b) Sabendo que se empregaron 26,0 cm³ dunha disolución de permanganato de potasio de concentración 0,025 mol/dm³ para valorar 25,0 cm³ dunha disolución que contén Fe²+, calcula a concentración da disolución de Fe²+.

(A.B.A.U. extr. 22)

Rta.: a)
$$(MnO_4)^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O;$$

 $KMnO_4 + 5 FeCl_2 + 8 HCl \rightarrow MnCl_2 + 5 FeCl_3 + KCl + 4 H_2O;$ b) $[Fe^{2+}] = 0.130 \text{ mol/dm}^3.$

Datos Cifras significativas: 3

Concentración de $KMnO_4$ [$KMnO_4$] = 0,0250 mol/dm³

Volume de disolución de $FeCl_2$ $V_1 = 15,0 \text{ cm}^3 = 0,0250 \text{ dm}^3$

Volume de disolución de KMnO₄ necesario para o FeCl₂ $V_2 = 26.0 \text{ cm}^3 = 0.0260 \text{ dm}^3$

Incógnitas

Concentración de Fe^{2+} [Fe²⁺]

Solución:

a) Escríbense as semirreaccións iónicas:

Oxidación: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$

Redución: $MnO_{4}^{-} + 8 H^{+} + 5 e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_{2}O$

Obtense a ecuación iónica axustada multiplicando a primeira semirreacción por 5 e sumando:

$$5 \text{ Fe}^{2+}(aq) + \text{MnO}_{4}^{-}(aq) + 8 \text{ H}^{+}(aq) \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+}(aq) + \text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{ H}_{2}O(1)$$

Para obter a ecuación global, súmase a cada lado K⁺ e 8 Cl⁻, e combínanse os ións para formar os compostos:

$$KMnO_4(aq) + 5 FeCl_2(aq) + 8 HCl(aq) \rightarrow MnCl_2(aq) + 5 FeCl_3(aq) + KCl(aq) + 4 H_2O(l)$$

b) Calcúlase a concentración da disolución de Fe²+, mirando a ecuación axustada da reacción, e tendo en conta que as concentracións dos ións son as mesmas que as dos sales.

$$FeCl_2(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2 Cl^{-}(aq) \Rightarrow [Fe^{2+}] = [FeCl_2]$$

$$KMnO_4(aq) \rightarrow K^+(aq) + MnO_4^-(aq) \Rightarrow [MnO_4] = [KMnO_4]$$

$$[Fe^{2+}] = 0,0260 \text{ dm}^3 \text{ D MnO}_4^- \frac{0,0250 \text{ mol MnO}_4^-}{1,00 \text{ dm}^3 \text{ D MnO}_4^-} \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} \frac{1}{0,0250 \text{ dm}^3 \text{ D Fe}^{2+}} = 0,130 \text{ mol/dm}^3$$

7. Emprégase unha disolución de ácido nítrico de riqueza 2 % en masa e densidade 1,009 g/cm³ para neutralizar 50 cm³ dunha disolución de concentración 0,25 mol/dm³ de hidróxido de bario.



- a) Escribe a reacción química que ten lugar e calcula o volume da disolución de ácido nítrico gastado.
- b) Describe o procedemento experimental e nomea o material necesario para realizar a valoración.

(A.B.A.U. extr. 22)

Rta.: a) $V = 78 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$

Solución:

a) Calcúlase primeiro a concentración da disolución de ácido nítrico.

Tomando como base de cálculo un volume de 1 dm³ de disolución de ácido nítrico do 2 % de riqueza en masa e densidade 1,009 g/cm³, calcúlase primeiro a masa da disolución:

$$m = 1000 \text{ m}^3 \cdot 1,009 \text{ g/cm}^3 = 1009 \text{ g D}$$

A masa de ácido nítrico contido nela é, supoñendo 2 cifras significativas:

$$m' = 2.0 \% \cdot 1009 \text{ g} = 20 \text{ g HNO}_3$$

A concentración da disolución é:

$$[HNO_3] = \frac{20 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{63 \text{ g } HNO_3} = 0,32 \frac{\text{mol } HNO_3}{\text{dm}^3 \text{ D}}$$

A reacción de neutralización é:

$$2 \text{ HNO}_3(\text{aq}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(1)$$

O volume de disolución de ácido nítrico de concentración 0,32 mol/dm³ gastado na neutralización de 50 cm³ da disolución de hidróxido de bario de concentración 0,25 mol/dm³ é:

$$V = 50.0 \text{ cm}^3 \text{ D Ba} (\text{OH})_2 \frac{0.25 \text{ mol Ba} (\text{OH})_2}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D Ba} (\text{OH})_2} \frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Ba} (\text{OH})_2} \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{0.32 \text{ mol HNO}_3} = 78 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$$

b) <u>Procedemento de valoración</u>: Cunha pipeta mídense 50 cm³ da disolución de Ba(OH)₂ e vértense nun matraz erlenmeyer de 250 cm³. Engádense dúas pingas de fenolftaleína e a cor da disolución virará a rosa fucsia. Énchese unha bureta de 100 cm³ con disolución de HNO₃ de concentración 0,32 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer ata un 75 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de HNO₃ en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que o contido do erlenmeyer perda a cor rosada. Anótase o volume de HNO₃ gastado (p. ex. 78,2 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con HNO₃ ata o cero. Mídense outros 50 cm³ de Ba(OH)₂ coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de fenolftaleína. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 77,5 cm³). Agora déixase caer o HNO₃ pinga a pinga mentres se fai rotar o erlenmeyer, ata que a fenolftaleína cambie 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 100 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 50 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 250 cm³, disolución de fenolftaleína.

8. Constrúese no laboratorio unha pila galvánica con eléctrodos de Au e Cd.

- n
- a) Escribe as reaccións que teñen lugar nos eléctrodos indicando: o ánodo e o cátodo, a reacción global e a forza electromotriz da pila.
- b) Fai un esquema detallado da montaxe da pila no laboratorio, indicando material, reactivos e o sentido do fluxo dos electróns durante o funcionamento da pila.

Datos: $E^{\circ}(Au^{3+}/Au) = +1,50 \text{ V}$; $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 \text{ V}$.

(A.B.A.U. extr. 22)

Rta.: a) $E^{\circ} = 1,90 \text{ V}.$

Solución:

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

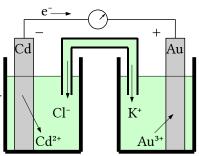
Oxidación:	3 Cd(s)	\rightarrow 3 Cd ²⁺ (ac) + 6 e ⁻	E° = +0,40 V	(Ánodo –)
Redución:	$2 \text{ Au}^{3+}(ac) + 6 e^{-}$	$\rightarrow 2 \text{ Au(s)}$	$E^{\circ} = +1,50 \text{ V}$	(Cátodo +)
Reacción global:	$3 \text{ Cd(s)} + 2 \text{ Au}^{3+}(\text{ac})$	\rightarrow 3 Cd ²⁺ (ac) + 2 Au(s)	$E^{\circ} = +1,90 \text{ V}$	

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:

$$\Delta G = -z F E = -6 \cdot F \cdot (+1.90) < 0$$

b) 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 ouro e cadmio puídas, disolucións de cloruro de cadmio de concentración 1 mol/dm³ e cloruro de ouro(III) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro 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 cloruro de cadmio e un eléctrodo de cadmio metálico, mentres que o outro contería unha solución de cloruro de ouro(III) e un eléctrodo de ouro 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 Cd) cara ao polo positivo (cátodo Au) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.

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, e de o tradutor da CIXUG.

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: 17/07/24