

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade

Código: 24

ord. 2019

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

- 1.1. Nomee os seguintes compostos e identifique e nomee os grupos funcionais presentes en cada un deles: CH₃-COO-CH₂-CH₃ CH₃-NH₂ CH₃-CH₂-CHOH-CH₃ CH₃-CH₂-COOH
 1.2. Razoe por que o valor da enerxía reticular (en valor absoluto) para o fluoruro de sodio é maior que para o cloruro de sodio e cal deles terá maior punto de fusión.
- 2. 2.1. Deduza a hibridación do átomo central na molécula de BeF₂.
 - 2.2. A reacción A + 2B \rightarrow C + 2 D é de primeira orde con respecto a cada un dos reactivos.
 - 2.2.1 Escriba a expresión da ecuación de velocidade da reacción.
 - 2.2.2. Indique a orde total da reacción.
- O KMnO₄ reacciona con hipoclorito de potasio, KCIO, en medio ácido sulfúrico, formando KCIO₃, MnSO₄, K₂SO₄ e auga.
 - 3.1. Axuste as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.
 - 3.2. Que volume dunha disolución que contén 15,8 g de permanganato de potasio por litro reacciona completamente con 2,0 litros doutra disolución que contén 9,24 g de hipoclorito de potasio por litro?
- 4. Unha disolución 0,064 M dun ácido monoprótico (HA) ten un pH de 3,86. Calcule:
 - 4.1. A concentración de todas as especies presentes na disolución e o grao de ionización do ácido.
 - 4.2. O valor da constante K_a do ácido e da constante K_b da súa base conxugada.
- 5. No laboratorio mestúranse 30 mL dunha disolución 0,1 M de Pb(NO₃)₂ e 40 mL dunha disolución 0,1 M de KI, obténdose 0,86 gramos dun precipitado de Pbl₂.
 - 5.1. Escriba a reacción que ten lugar e calcule a porcentaxe de rendemento da mesma.
 - 5.2. Indique o material e o procedemento que empregaría para separar o precipitado formado.

OPCIÓN B

- 1. 1.1. Estableza a xeometría das moléculas BF₃ e NH₃ mediante a teoría da repulsión de pares de electróns da capa de valencia (TRPEV).
 - 1.2. Complete a seguinte reacción: CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 + Cl_2 \rightarrow Identifique o tipo de reacción e nomee os compostos orgánicos que participan nela.
- 2. 2.1. Razoe por que a 1 atm de presión e a 25 °C de temperatura, o H₂O é un liquido e o H₂S é un gas.
 - 2.2. Dados os compostos BaCl₂ e NO₂, noméeos e razoe o tipo de enlace que presenta cada un.
- 3. O cloro gas pódese obter segundo a reacción: 4 HCl(g) + O₂ (g) → 2 Cl₂ (g) +2 H₂O (g). Introdúcense 0,90 moles de HCl e 1,2 moles de O₂ nun recipiente pechado de 10 L no que previamente se fixo o baleiro. Quéntase a mestura a 390 °C e, cando se alcanza o equilibrio a esta temperatura, obsérvase a formación de 0,40 moles de Cl₂.
 - 3.1. Calcule o valor da constante K_c .
 - 3.2. Calcule a presión parcial de cada compoñente no equilibrio e a partir delas calcule o valor de K_p .
- <u>4.</u> A 25 °C o produto de solubilidade do Ba(IO_3)₂ é 6,5·10⁻¹⁰. Calcule:
 - 4.1. A solubilidade do sal e as concentracións molares dos ións iodato e bario.
 - 4.2. A solubilidade do citado sal, en g \cdot L $^{-1}$, nunha disolución 0,1 M de KIO $_3$ a 25 $^{\circ}$ C considerando que este sal se atopa totalmente disociado.
- 5.1 Faga un esquema indicando o material e os reactivos que se necesitan para construír no laboratorio a pila que ten a seguinte notación $Fe(s) | Fe^{2+} (ac, 1 M) | | Cu^{2+} (ac, 1 M) | Cu(s)$.
 - 5.2. Escriba as semirreaccións que se producen no ánodo e no cátodo e indique as súas polaridades. Escriba a reacción iónica global e calcule a forza electromotriz da pila.
 - 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; $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$. $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$.

Solucións

OPCIÓN A

- a) Nomea os seguintes compostos e identifica e nomea os grupos funcionais presentes en cada un deles: CH₃-COO-CH₂-CH₃ CH₃-NH₂ CH₃-CH₂-CHOH-CH₃
 - CH₃-CH₂-COOH
 - b) Razoa por que o valor da enerxía reticular (en valor absoluto) para o fluoruro de sodio é maior que para o cloruro de sodio e cal deles terá maior punto de fusión.

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

	Fórmula	Nome	Tipo	Grupo	funcional
a.1)	CH ₃ -COO-CH ₂ -CH ₃	etanoato de etilo	éster	-COO-	acilo
a.2)	CH ₃ -NH ₂	metilamina	amina	$-NH_2$	amino
a.3)	CH ₃ -CH ₂ -CHOH-CH ₃	butan-2-ol	alcohol	-OH	hidroxilo
a.4)	CH₃-CH₂-COOH	ácido propanoico	ácido carboxílico	-COOH	carboxilo

Solución:

A enerxía reticular é basicamente unha enerxía electrostática, de expresión:

$$U = K \frac{Z^+ Z^- e^2}{d}$$

K é a constante de Coulomb, Z⁺ e Z[−] son os números de oxidación dos ións positivo e negativo, «e» é a carga do electrón e d é a distancia entre as cargas. Esta distancia está relacionada coa estrutura cristalina e os raios iónicos r^* e r^- . Ao non coñecer a estrutura cristalina, teremos que supoñer que:

$$d \approx r^+ + r^-$$

Supoñendo que o cloruro de sodio e o fluoruro de sodio teñan o mesmo tipo de rede, ao ser en ambos os casos as mesmas cargas positiva (+1) e negativa (-1), o factor determinante é o raio iónico.

Posto que o raio iónico do ión fluoruro é menor que o do cloruro (ten menos niveis enerxéticos) e o ión sodio é o mesmo dedúcese que

$$d(NaF) < d(NaCl) \implies U(NaF) > U(NaCl)$$

- a) Deduce a hibridación do átomo central na molécula de BeF₂.
 - b) A reacción A + 2 B \rightarrow C + 2 D é de primeira orde con respecto a cada un dos reactivos.
 - Escribe a expresión da ecuación de velocidade da reacción. b.1)
 - Indica a orde total da reacción. b.2)

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

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°.

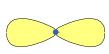
(Quedan dous orbitais p sen hibridar, que poderían formar parte de enlaces π).

• 3 orbitais sp², formados pola hibridación do orbital s e dous orbitais p. Están dirixidos cara aos vértices dun triángulo equilátero, formando ángulos de 120°.

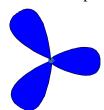
(Queda un orbital p sen hibridar que podería ser parte dun enlace π).

• 4 orbitais sp³, formados pola hibridación do orbital s e os tres orbitais p. Están dirixidos cara aos vértices dun tetraedro, formando ángulos de 109,5°.

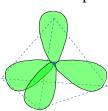
2 híbridos sp







4 híbridos sp³



Molécula de fluoruro de berilio: BeF₂.

A configuración electrónica do átomo de berilio (Z = 4) no estado fundamental é 1s² 2s², pero para poder enlazarse ten que separar, («desaparear») os dous electróns, elevando un deles ao orbital 2p. O custo de enerxía de excitación compénsase coa enerxía dos enlaces que se van a formar.

A configuración electrónica do átomo de berilio excitado é 1s² 2s¹ 2p_x¹

Ao ter dous electróns desapareados, pode formar dous enlaces. Para iso, os orbitais $s e p_x$ hibrídanse, dando lugar a dous orbitais híbridos sp que se dispoñen linealmente en sentidos opostos.

Ao compartir cada un dos electróns que ocupan estes orbitais híbridos, cun electrón desapareado dun átomo de flúor, fórmase a molécula de BeF₂ que é lineal: F–Be–F.

(A molécula de BeF_2 é unha excepción á regra do octete, que afirma que os átomos tenden a formar enlaces de tal xeito que cada átomo ten oito electróns na súa capa de valencia. No átomo de berilio só hai catro (dous pares de) electróns).

Solución:

- b.1) A expresión da ecuación de velocidade é: $v = k_0 \cdot [A] \cdot [B]$
- b.2) Dous. A orde total da reacción é a suma das ordes con respecto a cada reactivo.
- 3. O KMnO₄ reacciona con hipoclorito de potasio, KCIO, en medio ácido sulfúrico, formando KCIO₃, MnSO₄, K₂SO₄ e auga.
 - a) Axusta as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.
 - b) Que volume dunha disolución que contén 15,8 g de permanganato de potasio por litro reacciona completamente con 2,0 litros doutra disolución que contén 9,24 g de hipoclorito de potasio por litro?

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a)
$$4 (MnO_4)^- + 5 (ClO)^- + 12 H^+ \rightarrow 4 Mn^{2+} + 5 (ClO_3)^- + 6 H_2O;$$

 $4 KMnO_4 + 5 KClO + 6 H_2SO_4 \rightarrow 5 KClO_3 + 4 MnSO_4 + 2 K_2SO_4 + 6 H_2O;$ b) $V = 1,63 \text{ dm}^3.$

Datos Cifras significativas: 3

Concentración da disolución de hipoclorito de potasio [KClO] = 9,24 g/dm³

Volume de disolución de hipoclorito de potasio $V = 2,00 \text{ dm}^3$

Concentración da disolución de permanganato de potasio [KMnO₄] = 15,8 g/dm³

Masa molar do hipoclorito de potasio M(KClO) = 90,5 g/mol

Masa molar do permanganato de potasio $M(KMnO_4) = 158 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Volume de disolución de KMnO $_4$ que reacciona V_2

Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación: $\begin{array}{ccc} \text{ClO}^- + 2 \text{ H}_2\text{O} & \longrightarrow \text{ClO}_3^- + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \\ \text{Redución:} & \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- & \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O} \end{array}$

Multiplicando a primeira por 5, a segunda por 4 e sumando, obtense a reacción iónica axustada:

$$4 \text{ MnO}_{4}^{-}(aq) + 5 \text{ ClO}^{-}(aq) + 12 \text{ H}^{+}(aq) \rightarrow 4 \text{ Mn}^{2+}(aq) + 5 \text{ ClO}_{3}^{-}(aq) + 6 \text{ H}_{2}\text{O(l)}$$

Sumando 9 K^+ e 6 SO_4^{2-} a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$4 \text{ KMnO}_4(aq) + 5 \text{ KClO}(aq) + 6 \text{ H}_2\text{SO}_4(aq) \rightarrow 5 \text{ KClO}_3(aq) + 4 \text{ MnSO}_4(aq) + 2 \text{ K}_2\text{SO}_4(aq) + 6 \text{ H}_2\text{O}(l)$$

b) A cantidade de hipoclorito de potasio que hai en 2,0 dm³ de disolución é:

$$n=2,00 \text{ dm}^3 \text{ D KClO} \frac{9,24 \text{ g KClO}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D KClO}} \frac{1 \text{ mol KClO}}{90,6 \text{ g KClO}} = 0,204 \text{ mol KClO}$$

A cantidade de permanganato de potasio necesaria para reaccionar con esa cantidade de hipoclorito de potasio:

$$n'=0,204 \text{ mol KClO} \frac{4 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mol KClO}} = 0,163 \text{ mol KMnO}_4$$

O volume de disolución de permanganato de potasio de concentración 15,8 g/dm³ que contén esa cantidade é:

$$V_2 = 0,163 \text{ mol KMnO}_4 \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ D KMnO}_4}{15,8 \text{ g KMnO}_4} = 1,63 \text{ dm}^3 \text{ D KMnO}_4$$

- 4. Unha disolución de concentración 0,064 mol/dm³ dun ácido monoprótico (HA) ten un pH de 3,86. Calcula:
 - a) A concentración de todas as especies presentes na disolución e o grao de ionización do ácido.
 - b) O valor da constante K_a do ácido e da constante K_b da súa base conxugada.
 - Dato: $K_{\rm w} = 1.0 \cdot 10^{-14}$. (A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) [HA] = 0,0639 mol/dm³; [A⁻] = [H⁺] = 1,38·10⁻⁴ mol/dm³; [OH⁻] = 7,24·10⁻¹¹ mol/dm³; $\alpha = 0,216 \%$; b) $K_a = 2,98·10^{-7}$; $K_b = 3,35·10^{-8}$.

Concentración de ácido monoprótico $[HA]_0 = 0,064 \text{ mol/dm}^3$

pH da disolución pH = 3,86

Incógnitas

Concentración de todas as especies presentes na disolución [HA], [H⁺], [A⁻], [OH⁻]

Grao de disociación lpha Constante de acidez do ácido lpha Ka

Constante de basicidade da base conxugada K_b

Outros símbolos

Concentración da substancia X [X]

Ecuacións

Constante de acidez dun ácido monoprótico: $K_{a} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[HA]_{e}}$

 $pH = -log[H^+]$

Produto iónico da auga $K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ $pK_{\rm w} = p{\rm H} + p{\rm OH} = 14,00$

Grao de disociación $\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$

Relación entre a constante de acidez e a de basicidade da base conxugada $K_a \cdot K_b = K_w$

Solución:

a) Como pH = $-\log[H^+]$,

$$3.86 = -\log[H^{+}]$$

$$[H^+]_e = 10^{-3.86} = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Da estequiometría da reacción de disociación

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

dedúcese que a concentración de ácido disociado $[HA]_d$ é a mesma que a dos ións hidróxeno producidos $[H^+]_e$ e a dos anións $[A^-]_e$

$$[HA]_d = [H^+]_e = [A^-]_e = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Escribindo nunha táboa as concentracións de cada especie:

		НА	\rightleftharpoons	H ⁺	A-	
[X] ₀	Concentración inicial	0,064		≈ 0	0	mol/dm³
[X] _d	Concentración disociada ou formada	1,38·10 ⁻⁴	\rightarrow	1,38·10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻⁴	mol/dm³
[X] _e	Concentración no equilibrio	$0,064 - 1,38 \cdot 10^{-4} = 0,0639$		1,38·10-4	1,38·10-4	mol/dm³

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

$$K_{\rm w} = [{\rm H}^+]_{\rm e} \cdot [{\rm OH}^-]_{\rm e} \Rightarrow [{\rm OH}^-]_{\rm e} = \frac{K_{\rm w}}{[{\rm H}^+]_{\rm e}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-4}} = 7,24 \cdot 10^{-11} \; {\rm mol/dm}^3$$

O grao de disociación é:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{0,064 \text{ mol/dm}^3} = 0,00216 = 0,216 \%$$

b) A constante de equilibrio K_a é:

$$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[HA\right]_{e}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 1,38 \cdot 10^{-4}}{0.0639} = 2,98 \cdot 10^{-7}$$

A base A⁻ conxugada do ácido, pode reaccionar coa auga ata acadar o equilibrio:

$$A^{-}(aq) + H_2O \rightleftharpoons OH^{-}(aq) + HA(aq)$$

A constante deste equilibrio K_b é:

$$K_{b} = \frac{\left[OH^{-}\right]_{e} \cdot \left[AH\right]_{e}}{\left[A^{-}\right]_{c}}$$

Multiplicando esta expresión pola da constante de acidez, obtemos a relación entre ambas.

$$K_{a} \cdot K_{b} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[HA]_{e}} \frac{[OH^{-}]_{e} \cdot [AH]_{e}}{[A^{-}]_{e}} = [H^{+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e} = K_{w}$$

$$K_{\rm b} = \frac{K_{\rm w}}{K_{\rm a}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{2.98 \cdot 10^{-7}} = 3,35 \cdot 10^{-8}$$

- 5. No laboratorio mestúranse 30 cm³ dunha disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de Pb(NO₃)₂ e 40 cm³ dunha disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de KI, obténdose 0,86 gramos dun precipitado de Pbl₃.
 - a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula a porcentaxe de rendemento da mesma.
 - b) Indica o material e o procedemento que empregarías para separar o precipitado formado.

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: Rendemento do 93 %.

Solución:

a) A reacción é:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2 KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2 KNO_3(aq)$$

Obtense un precipitado de ioduro de chumbo(II).

Se só escribimos a reacción iónica que ten lugar, será:

$$Pb^{2+}(aq) + \frac{2 \ NO_{3}(aq)}{(aq)} + \frac{2 \ K^{+}(aq)}{(aq)} + 2 \ I^{-}(aq) \longrightarrow PbI_{2}(s) + \frac{2 \ NO_{3}(aq)}{(aq)} + 2 \ K^{+}(aq)$$

<u>Cálculo do rendemento</u> (supoñendo 2 cifras significativas)

Calcúlase a masa de ioduro de chumbo(II) que debería obterse a partir dos datos das disolucións de ioduro de potasio e nitrato de chumbo(II).

Cantidades iniciais dos reactivos:

$$n_0(\text{KI}) = 40 \text{ cm}^3 \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0.10 \text{ mol KI}}{1 \text{ dm}^3} = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol KI}$$

$$n_0(Pb(NO_3)_2) = 30 \text{ cm}^3 \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0.10 \text{ mol } Pb(NO_3)_2}{1 \text{ dm}^3} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Pb(NO_3)_2$$

Cantidade de Pb(NO₃)₂ necesaria para reaccionar co KI:

$$n(Pb(NO_3)_2)=4.0\cdot10^{-3} \text{ mol KI } \frac{1 \text{ mol } Pb(NO_3)_2}{2 \text{ mol KI}}=2.0\cdot10^{-3} \text{ mol Pb}(NO_3)_2$$

Como a cantidade que hai de $Pb(NO_3)_2$ (3,0·10⁻³ mol) é maior que (2,0·10⁻³ mol) a necesaria para reaccionar con todo o KI, o reactivo limitante é o KI. A cantidade máxima de PbI_2 que se pode formar na reacción é:

$$n=4.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol KI } \frac{1 \text{ mol PbI}_2}{2 \text{ mol KI}} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol PbI}_2$$

A masa que se pode obter é:

$$m=2,0\cdot10^{-3} \text{ mol PbI}_2 \frac{461 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} = 0,92 \text{ g PbI}_2$$

O rendemento obtense dividindo a masa obtida entre a calculada e exprésase o resultado en tanto por cento. Como só se obtiveron 0,86 g, o rendemento é:

$$rto. = \frac{0.86 \text{ g obtidos}}{0.92 \text{ g máximo}} = 0.93 = 93 \%$$

OPCIÓN B

- 1. a) Establece a xeometría das moléculas BF₃ e NH₃ mediante a teoría da repulsión de pares de electróns da capa de valencia (TRPEV).
 - b) Completa a seguinte reacción: CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂+ Cl₂ → Identifica o tipo de reacción e nomea os compostos orgánicos que participan nela.

(A.B.A.U. ord. 19)

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 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°.

Molécula de fluoruro de boro: BF₃.

O átomo central é o boro, que ten tres electróns na capa de valencia. A configuración electrónica do átomo de boro (Z=5) no estado fundamental é $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$, pero para formar tres enlaces ten que separar («desaparear») os dous electróns 2s, elevando un deles ao orbital 2p. O custo de enerxía de excitación compénsase coa enerxía dos enlaces que se van a formar.

A configuración electrónica do átomo de boro excitado é 1s² 2s¹ 2p¹ 2p¹.

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

(A molécula BF₃ 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 boro 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 F–B–F de 120°.

Molécula de amoníaco: NH₃.

O átomo central é o nitróxeno, que ten 5 electróns na súa capa de valencia. A configuración electrónica do átomo de nitróxeno (Z=7) no estado fundamental é: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. 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: 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 H enlazantes). O átomo de nitróxeno está no centro do tetraedro e os tres átomos de hidróxeno están dispostos en tres vértices, pero no cuarto vértice hai un par non enlazante que non se «ve». A forma da molécula de NH₃ é piramidal achatada.

Dado que o par non enlazante está máis preto do átomo de nitróxeno que os pares de enlace, a repulsión entre o par non enlazante e os pares de enlace é maior que entre os pares de enlace e entre si, e fará que os átomos de hidróxeno se acheguen un pouco máis. O ángulo de enlace H-N-H será algo inferior a 109,5°.

Na molécula de trifluoruro de boro, non existe ese par non enlazante e, por tanto, a molécula é triangular plana.

Solución:

b) CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 -

- 2. a) Razoa por que a 1 atm de presión e a 25 °C de temperatura, o H₂O é un liquido e o H₂S é un gas.
 - b) Dados os compostos BaCl₂ e NO₂, noméaos e razoa o tipo de enlace que presenta cada un.

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

BaCl₂ é cloruro de bario, iónico.

NO₂ é dióxido de nitróxeno, covalente.

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 bario é moi pouco electronegativo, e a perda de dous electróns para ter unha configuración estable é un proceso que require unha cantidade de ener-

xía que non é excesiva. A enerxía de rede, xunto coa afinidade electrónica, compensa os achegues enerxéticos necesarios para a súa formación.

O enlace covalente emprégase para explicar a unión entre átomos de electronegatividade parecida. O nitróxeno e o osíxeno son electronegativos. O enlace prodúcese polo feito de compartir electróns desapareados para intentar que cada átomo quede rodeado por oito electróns (regra do octete). O NO₂ é unha excepción á regra do octete, que establece que os átomos tenden a formar enlaces de xeito que cada átomo teña oito electróns en su capa de valencia. No NO₂ o número de electróns implicados é impar (6 × 2 do osíxeno + 5 do nitróxeno). A explicación da súa existencia covalente require da suposición de resonancia entre dúas

formas:
$$O = N * O \longrightarrow O * N = O$$

- 3. O cloro gas pódese obter segundo a reacción: $4 \text{ HCl}(g) + O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(g)$. Introdúcense 0,90 moles de HCl e 1,2 moles de O_2 nun recipiente pechado de 10 dm³ no que previamente se fixo o baleiro. Quéntase a mestura a 390 °C e, cando se alcanza o equilibrio a esta temperatura, obsérvase a formación de 0,40 moles de Cl_2 .
 - a) Calcula o valor da constante K_c .
 - b) Calcula a presión parcial de cada compoñente no equilibrio e a partir delas calcula o valor de K_p . 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. (A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $K_c = 2.56 \cdot 10^3$; b) p(HCl) = 0.544; $p(O_2) = 5.44$ atm; $p(Cl_2) = p(H_2O) = 2.18$ atm; $K_p = 47.0$.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: Volume $V = 10.0 \text{ dm}^3$

Temperatura $T = 390 \,^{\circ}\text{C} = 663 \,^{\circ}\text{K}$

Cantidade inicial de HCl $n_0(HCl) = 0,900 \text{ mol HCl}$

Cantidade inicial de O_2 $n_0(O_2) = 1,20 \text{ mol } O_2$

Cantidade no equilibrio de Cl_2 $n_e(Cl_2) = 0,400 \text{ mol } Cl_2$

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

Constante do equilibrio K_c K_c

Presións parciais de cada compoñente $p(HCl), p(O_2), p(Cl_2), p(H_2O)$

Constante do equilibrio K_p

Ecuacións

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

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

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ $K_{c} = \frac{[C]_{e}^{c} \cdot [D]_{e}^{d}}{[A]_{e}^{a} \cdot [B]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{a}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$

Solución:

a) Da estequiometría da reacción:

$$4 \text{ HCl}(g) + O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(g)$$

Reaccionaron 0,800 mol de HCl e 0,200 mol de O₂ e formouse a mesma cantidade de H₂O que de Cl₂. Representamos nun cadro as cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		4 HCl	O_2	\rightleftharpoons	2 Cl ₂	2 H ₂ O	
Cantidade inicial	n_0	0,900	1,20		0,0	0,0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_{\rm r}$	0,800	0,200		0,400	0,400	mol
Cantidade no equilibrio	n_{e}	0,900 - 0,800 = 0,100	1,20 - 0,200 = 1,00		0,400	0,400	mol

No equilibrio haberá:

 $n_e(HCl) = 0.100 \text{ mol}; n_e(O_2) = 1.00 \text{ mol}; n_e(Cl_2) = n_e(H_2O) = 0.400 \text{ mol}$

As concentracións serán:

[HCl] =
$$\frac{n_e(\text{HCl})}{V}$$
 = $\frac{0,100 \text{ mol HCl}}{10.0 \text{ dm}^3}$ = 0,0100 mol/dm³

$$[O_2] = \frac{n_e(O_2)}{V} = \frac{1,00 \text{ mol } O_2}{10.0 \text{ dm}^3} = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cl_2] = [H_2O] = \frac{n_e(Cl_2)}{V} = \frac{0.400 \text{ mol}}{10.0 \text{ dm}^3} = 0.0400 \text{ mol/dm}^3$$

A constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{\left[\text{Cl}_2\right]_e^2 \left[\text{H}_2\text{O}\right]_e^2}{\left[\text{HCl}\right]_e^4 \left[\text{O}_2\right]_e} = \frac{0.0400^2 \cdot 0.0400^2}{0.0100^4 \cdot 0.00100} = 2.56 \cdot 10^3 \text{ (concentracións en mol/dm³)}$$

b) A presión parcial de cada un dos gases, suposto comportamento ideal, é a que exercería se se atopase só no recipiente.

$$p(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl}) \cdot R \cdot T}{V_{\text{T}}} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^{3}} = 0,544 \text{ atm}$$

$$p(O_2) = \frac{n(O_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 5,44 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V_{\text{T}}} = \frac{0.400 \text{ mol} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10.0 \text{ dm}^3} = 2.18 \text{ atm}$$

$$p(H_2O) = p(Cl_2) = 2.18 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Cl}_2) \cdot p_e^2(\text{H}_2\text{O})}{p_e^4(\text{HCl}) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{2.18^2 \cdot 2.18^2}{0.544^4 \cdot 5.44} = 47.0 \text{ (presións en atm)}$$

- 4. A 25 °C o produto de solubilidade do Ba $(IO_3)_2$ é $6.5 \cdot 10^{-10}$. Calcula:
 - a) A solubilidade do sal e as concentracións molares dos ións iodato e bario.
 - b) A solubilidade do citado sal, en g/dm³, nunha disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de KIO₃ a 25 °C considerando que este sal se atopa totalmente disociado.

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $s = [Ba^{2+}] = 5.46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[(IO_3)^-] = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; b) $s' = 3.17 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$.

Datos Cifras significativas: 2

Produto de solubilidade do Ba $(IO_3)_2$ $K_s = 6.5 \cdot 10^{-10}$

Concentración da disolución do KIO₃ [KIO₃] = 0,10 mol/dm³

Masa molar do iodato de bario $M(Ba(IO_3)_2) = 487 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Solubilidade (mol/dm³) do Ba(IO₃)₂ en auga

Concentracións (mol/dm³) dos ións [IO₃], [Ba²+]

Solubilidade (g/dm³) do Ba(IO₃)₂ en KIO₃ 0,1 mol/dm³ s'

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

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2 IO_3^{-}(aq)$$

		Ba(IO ₃) ₂	=	Ba ²⁺	2 IO ₃	
Concentración no equilibrio	[X] _e			S	2 s	mol/dm³

A constante de equilibrio K_s é:

$$K_s = [Ba^{2+}]_e \cdot [IO_3^-]_e^2 = s (2 s)^2 = 4 s^3 = 6.5 \cdot 10^{-10}$$

A solubilidade do iodato de bario en auga vale:

$$s_a = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6.5 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ba}(IO_3)_2 / dm^3 D$$

As concentracións dos ións valen:

$$[Ba^{2+}]_e = s = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3;$$

$$[(IO_3)^-] = 2 \ s = 1,1 \cdot 10^{-3} \ \text{mol/dm}^3$$

b) O iodato de potasio está totalmente disociado.

$$KIO_3(s) \longrightarrow K^+(aq) + IO_3^-(aq)$$

$$[IO_3^-] = [KIO_3] = 0.10 \text{ mol } IO_3^-/dm^3 D$$

Cando se disolve o iodato de bario na disolución de iodato de potasio, que xa contén ións iodato, as concentracións son:

		Ba(IO ₃) ₂	1	Ba ²⁺	2 IO ₃	
Concentración inicial	[X] ₀			0	0,10	mol/dm³
Concentración que reacciona ou se forma	[X] _r	S _b	\rightarrow	S_{b}	2 s _b	mol/dm³
Concentración no equilibrio	[X] _e			S _b	$0.10 + 2 s_b$	mol/dm³

A constante de equilibrio K_s é:

$$K_s = [Ba^{2+}]_e \cdot [IO_3^-]_e^2 = s_b \cdot (0.10 + 2 s_b)^2 = 6.5 \cdot 10^{-10}$$

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

$$s_{\rm b} \cdot 0.10^2 \approx 6.5 \cdot 10^{-10}$$

$$s_b = \frac{6.5 \cdot 10^{-10}}{0.10^2} = 6.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Vese que ese valor é desprezable fronte a 0,10.

A concentración en g/dm³ é

$$s' = \frac{6.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{487 \text{ g Ba} (IO_3)_2}{1 \text{ mol Ba} (IO_3)_2} = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$$

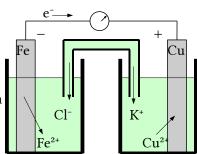
- 5. a) Fai un esquema indicando o material e os reactivos que se necesitan para construír no laboratorio a pila que ten a seguinte notación Fe(s) | Fe²⁺(aq, 1 M) || Cu²⁺(aq, 1 M) || Cu(s).
 - b) Escribe as semirreaccións que se producen no ánodo e no cátodo e indica as súas polaridades. Escribe a reacción iónica global e calcula a forza electromotriz da pila.

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}; E^{0}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$$

(A.B.A.U. ord. 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 cloruro de ferro(II) de concentración 1 mol/dm³ e cloruro de cobre(II) 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 ferro(II) e un eléctrodo de ferro metálico, mentres que o outro contería unha solución de cloruro 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 ferro e outro de cobre en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación do ferro e a redución do ión cobre(II).

Oxidación: Fe(s) \rightarrow Fe²⁺(ac) + 2 e⁻ E° = +0,44 V (Ánodo –) Redución: Cu^{2+} (ac) + 2 e⁻ \rightarrow Cu(s) E° = +0,34 V (Cátodo +) Reacción global: Cu^{2+} (ac) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe²⁺(ac) E° = +0,78 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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+0.78) < 0$$

Cuestións e problemas das <u>probas de avaliación do 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 ou OpenOffice 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 <u>recomendacións</u> do Centro Español de Metrología (CEM)

Consultouse o chat de BING e y empregáronse algunhas respostas nas cuestións.

Actualizado: 19/07/23