

## 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. Aplicando a teoría de repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) deduza **razoadamente** a xeometría electrónica e molecular da molécula de tricloruro de fósforo, indicando cal sería o valor aproximado do ángulo de enlace.

1.2. Sabendo que a xeometría electrónica na molécula de  $\text{SiF}_4$  é tetraédrica, discuta **razoadamente** que tipo de orbitais híbridos empregaría o átomo de silicio para formar os enlaces correspondentes, como se forman os ditos orbitais híbridos e a distribución de electróns nestes.

### PREGUNTA 2.

2.1. **Razoe** se a seguinte afirmación é verdadeira ou falsa: «o cloruro de potasio en estado sólido non conduce a electricidade, pero si é un bo condutor cando está disolto en auga».

2.2. A ecuación da velocidade dunha reacción é  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ : indique a orde de reacción con respecto a cada reactivo e **xustifique** se ó duplicar as concentracións de A e de B, en igualdade de condicións, a velocidade de reacción será oito veces maior.

### PREGUNTA 3.

3.1. **Xustifique** se a seguinte afirmación é verdadeira ou falsa: «o  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$  reacciona con HCl para dar un composto que non presenta isomería óptica».

3.2. Escriba as fórmulas semidesenvolvidas e nomee os isómeros xeométricos do 2,3-dibromobut-2-eno.

### PREGUNTA 4.

Dada a seguinte reacción:  $\text{HCl(ac)} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{(ac)} + \text{NaNO}_2\text{(ac)} \rightarrow \text{NaNO}_3\text{(ac)} + \text{CrCl}_3\text{(ac)} + \text{KCl(ac)} + \text{H}_2\text{O(l)}$

4.1. Axuste as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.

4.2. Calcule o volume de dicromato de potasio 2,0 M necesario para oxidar 20 g de nitrito de sodio.

### PREGUNTA 5.

Unha disolución 0,03 M de amoníaco está dissociada nun 2,42 %. Calcule:

5.1. O valor da constante  $K_b$  do amoníaco.

5.2. O pH da disolución e o valor da constante  $K_a$  do ácido conxugado.

### PREGUNTA 6.

Nun reactor de 5 L introdúcese 15,3 g de  $\text{CS}_2$  e 0,82 g de  $\text{H}_2$ . Ao elevar a temperatura ata 300 °C alcánzase o seguinte equilibrio:  $\text{CS}_2\text{(g)} + 4 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{S(g)} + \text{CH}_4\text{(g)}$ , onde a concentración de metano no equilibrio é de 0,01 mol/L.

6.1. Calcule as concentracións molares das especies  $\text{CS}_2\text{(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{(g)}$  e  $\text{H}_2\text{S(g)}$  no equilibrio.

6.2. Determine o valor de  $K_c$  e discuta razoadamente que lle sucederá ó sistema en equilibrio se engadimos máis cantidade de  $\text{CS}_2\text{(g)}$  mantendo o volume e a temperatura constantes.

### PREGUNTA 7.

7.1. Xustifique que reacción terá lugar nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de cobre e outro de cadmio en condicións estándar, indicando as reaccións que teñen lugar no ánodo e no cátodo. Calcule a forza electromotriz da pila nestas condicións.

7.2. Faga un esquema da montaxe da pila no laboratorio, detallando o material e os reactivos necesarios e sinalando o sentido de circulación dos electróns.

### PREGUNTA 8.

Para neutralizar 150 mL dunha disolución de ácido nítrico 0,010 M gastáronse 15 mL dunha disolución de hidróxido de calcio de concentración descoñecida.

8.1. Escriba a reacción que ten lugar e calcule a molaridade da disolución do hidróxido de calcio.

8.2. Indique o material que empregaría e explique o procedemento experimental para realizar a valoración.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/(K}\cdot\text{mol)}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ .

## Solucións

- Aplicando a teoría de repulsión dos pares de electróns da capa de valencia (TRPECV) deduce razoadamente a xeometría electrónica e molecular da molécula de tricloruro de fósforo, indicando cal sería o valor aproximado do ángulo de enlace.
  - Sabendo que a xeometría electrónica na molécula de  $\text{SiF}_4$  é tetraédrica, discute razoadamente que tipo de orbitais híbridos empregaría o átomo de silicio para formar os enlaces correspondentes, como se forman os ditos orbitais híbridos e a distribución de electróns nestes.

(A.B.A.U. ord. 23)

### Solución:

a) Molécula de tricloruro de fósforo:  $\text{PCl}_3$ .

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  $\pi$ ) e entre os pares enlazantes e os pares non enlazantes, de forma que se dispoñan o máis afastados posible.

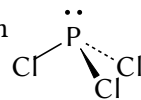
Esta teoría é a que dá unha xustificación máis sinxela dos ángulos de enlace. A repulsión de dous pares dá unha disposición lineal con ángulos de  $180^\circ$ , tres pares dan unha distribución triangular con ángulos de  $120^\circ$  e catro pares diríxense cara aos vértices dun tetraedro con ángulos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

O átomo central é o fósforo, que ten 5 electróns na súa capa de valencia. A configuración electrónica do átomo de fósforo ( $Z = 15$ ) no estado fundamental é:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ . 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.

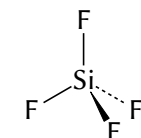
A forma da molécula determínase a partir da posición dos átomos (sen ter en conta os pares non enlazantes). O átomo de fósforo está no centro do tetraedro e os tres átomos de cloro están dispostos en tres vértices, pero no cuarto vértice hai un par non enlazante que non se «ve».



A forma da molécula de  $\text{PCl}_3$  é piramidal aplanada.

Dado que o par non enlazante está máis preto do átomo de fósforo 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 cloro se acheguen un pouco máis. O ángulo de enlace  $\text{Cl-P-Cl}$  sería algo inferior a  $109,5^\circ$ .

(Segundo a [Wikipedia](#) o ángulo na molécula de  $\text{PCl}_3$  é de  $100^\circ$ ).



b) Molécula de fluoruro de silicio:  $\text{SiF}_4$ .

A xeometría electrónica da molécula de  $\text{SiF}_4$  é tetraédrica, o que implica que o átomo de silicio utiliza orbitais híbridos  $\text{sp}^3$  para formar enlaces co flúor.

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  $\text{sp}$ , formados pola hibridación do orbital  $s$  e un orbital  $p$ . Están dirixidos en sentidos opostos dunha liña recta, formando un ángulo de  $180^\circ$ .

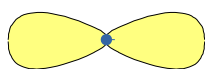
(Quedan dous orbitais  $p$  sen hibridar, que poderían formar parte de enlaces  $\pi$ ).

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

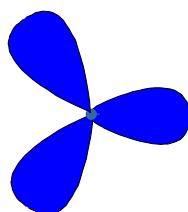
(Queda un orbital  $p$  sen hibridar que podería ser parte dun enlace  $\pi$ ).

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

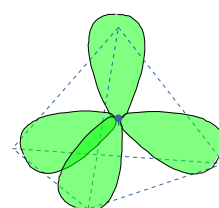
2 híbridos  $\text{sp}$



3 híbridos  $\text{sp}^2$



4 híbridos  $\text{sp}^3$



A configuración electrónica do átomo de silicio ( $Z = 14$ ) no estado fundamental é  $[\text{Ne}] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1$ , pero ten a posibilidade de enlazarse con catro átomos de flúor. Para iso, ten que separar, («desaparear») os dous electróns 3s, elevando un deles ao orbital 3p baleiro. O custo de enerxía de excitación compénsase coa enerxía dos enlaces que se van a formar.

A configuración electrónica do átomo de silicio excitado é  $[\text{Ne}] 3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ .

Cando se hibridan, fórmanse 4 orbitais  $sp^3$ , cada un contén un electrón non apareado. Cada un destes orbitais híbridos se solapa cun orbital 2p dun átomo de flúor para formar o enlace  $\sigma$  que albergará dous electróns, un de cada átomo.

2.1 Razoa se a seguinte afirmación é verdadeira ou falsa:

O cloruro de potasio en estado sólido non conduce a electricidade, pero si é un bo condutor cando está disolto en auga.

(A.B.A.U. ord. 23)

2.2 A ecuación da velocidade dunha reacción é  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ . Indica a orde de reacción con respecto a cada reactivo e xustifica se ó duplicar as concentracións de A e de B, en igualdade de condicións, a velocidade de reacción será oito veces maior.

(A.B.A.U. ord. 23)

### Solución:

A orde de reacción con respecto a cada reactivo indica como varía a velocidade da reacción cando varía a concentración dese reactivo. Neste caso, a ecuación da velocidade é

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

A orde de reacción con respecto a A é 2 e a orde de reacción con respecto a B é 1.

Se duplicamos as concentracións de A e de B, en igualdade de condicións, a velocidade da reacción será

$$v' = k \cdot (2[A])^2 \cdot (2[B]) = k \cdot 4[A]^2 \cdot 2[B] = 8(k \cdot [A]^2 \cdot [B]) = 8v.$$

Polo tanto, ó duplicar as concentracións de A e de B, a velocidade da reacción será oito veces maior.

3. a) Xustifica se a seguinte afirmación é verdadeira ou falsa:

O  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$  reacciona con HCl para dar un composto que non presenta isomería óptica.

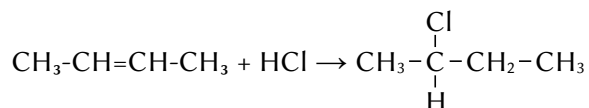
b) Escribe as fórmulas semidesenvolvidas e nomea os isómeros xeométricos do 2,3-dibromobut-2-eno.

(A.B.A.U. ord. 23)

### Solución:

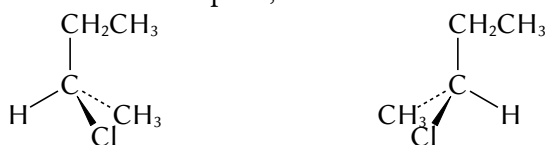
a) Falsa.

O composto  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$  é o 2-buteno, que pode reaccionar con HCl para dar 2-clorobutano ( $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$ ) seguindo a regra de Markovnikov. Trátase dunha reacción de adición.

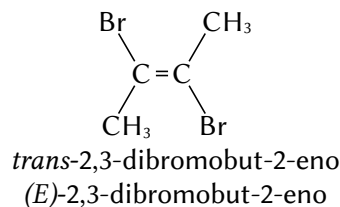
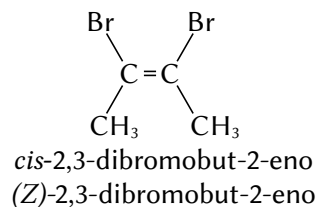


O 2-clorobutano presenta isomería óptica porque o carbono 2 é un carbono asimétrico (quiral). Está unido a catro substituíntes diferentes: metilo ( $\text{CH}_3$ -), hidróxeno ( $\text{H}$ -), cloro ( $\text{Cl}$ -) e etilo ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -).

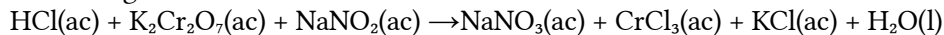
Ten dous isómeros ópticos que son imaxes no espello, chamados enantiómeros.



b) O 2,3-dibromobut-2-eno ten isomería xeométrica porque cada un dos carbonos do dobre enlace están unidos a grupos diferentes (bromo e metilo). Os seus isómeros poden chamarse *cis* e *trans* ou *Z* e *E*.



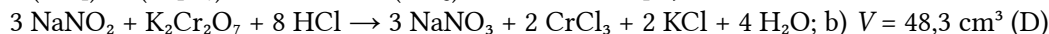
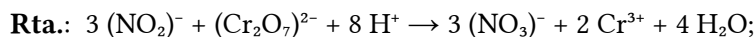
4. Dada a seguinte reacción:



a) Axusta as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.

b) Calcula o volume de dicromato de potasio de concentración 2,0 mol/dm<sup>3</sup> necesario para oxidar 20 g de nitrito de sodio.

(A.B.A.U. ord. 23)



### Datos

Concentración da disolución de dicromato de potasio

Masa de nitrito de sodio

Masa molar de nitrito de sodio

### Cifras significativas: 3

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 2,00 \text{ mol/dm}^3$$

$$m = 20,0 \text{ g NaNO}_2$$

$$M(\text{NaNO}_2) = 69,0 \text{ g/mol}$$

### Incógnitas

Volume de disolución de dicromato de potasio

$V$

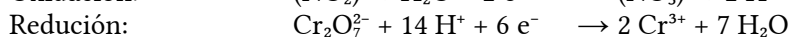
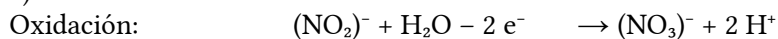
### Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles)

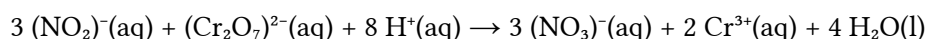
$n$

### Solución:

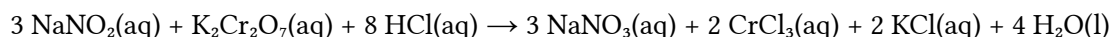
a) As semirreaccións iónicas son:



Multiplicando a primeira por 3 e sumando, obtense a reacción iónica axustada:



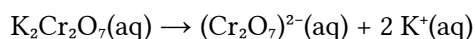
Para obter a ecuación global, súmase a cada lado 3 Na<sup>+</sup>, 2 K<sup>+</sup> e 8 Cl<sup>-</sup>. Combinando os ións nos compostos, queda:



b) A cantidade de nitrito de sodio que hai en 20,0 g é:

$$n = 20,0 \text{ g NaNO}_2 \cdot 1 \text{ mol} / 69,0 \text{ g NaNO}_2 = 0,290 \text{ mol NaNO}_2$$

Cada mol de dicromato de potasio contén un mol de ión dicromato.



Cada mol de nitrito de sodio contén un mol de ión nitrito.



A cantidade necesaria de dicromato de potasio é:

$$n = 0,290 \text{ mol NaNO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol NO}_2^-}{1 \text{ mol NaNO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{3 \text{ mol NO}_2^-} \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,096 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

O volume de disolución de dicromato de potasio de concentración 2,0 mol/dm<sup>3</sup> que contén esa cantidade é:

$$V = 0,096 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ D K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,048 \text{ dm}^3 = 48,3 \text{ dm}^3 \text{ (D) K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

5. Unha disolución de amoníaco de concentración  $0,03 \text{ mol/dm}^3$  está disociada nun 2,42 %. Calcula:
- O valor da constante  $K_b$  do amoníaco.
  - O pH da disolución e o valor da constante  $K_a$  do ácido conxugado.

Dato:  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$

(A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.:** a)  $K_b = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ; b)  $\text{pH} = 10,86$ ;  $K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$



### Datos

Concentración da disolución de amoníaco

Grao de ionización do  $\text{NH}_3$  na disolución

Produto iónico da auga

### Incógnitas

Constante de basicidade do  $\text{NH}_3$

pH da disolución

Constante do ácido conxugado

### Outros símbolos

Disolución

Concentración ( $\text{mol/dm}^3$ ) de base débil que se disocia

Cantidade da substancia X

Cantidade disociada

Cantidade inicial

Concentración da substancia X

### Ecuacións

Constante de basicidade da base:  $\text{B(OH)}_b(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{B}^{b+}(\text{aq}) + b \text{OH}^-(\text{aq})$

pH

pOH

Produto iónico da auga

Grao de disociación

### Cifras significativas: 3

$[\text{NH}_3]_0 = 0,0300 \text{ mol/dm}^3$

$\alpha = 2,42 \% = 0,0242$

$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

$K_b$

pH

$K_a$

D

$x$

$n(\text{X})$

$n_d$

$n_0$

$[\text{X}]$

$$K_b = \frac{[\text{B}^{b+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^b}{[\text{B(OH)}_b]_e}$$

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

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

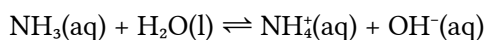
$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$

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

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[\text{s}]_d}{[\text{s}]_0}$$

### Solución:

a) Como o amoníaco é unha base débil, disociarase en auga segundo a ecuación:



O grao de disociación  $\alpha$  é:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]_d}{[\text{NH}_3]_0}$$

Do grao de ionización calcúlase a concentración de amoníaco disociado:

$$[\text{NH}_3]_d = \alpha \cdot [\text{NH}_3]_0 = 0,0242 \cdot 0,0300 \text{ mol/dm}^3 = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

A concentración do amoníaco no equilibrio é:

$$[\text{NH}_3]_e = [\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]_d = 0,0300 \text{ mol/dm}^3 - 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 0,0293 \text{ mol/dm}^3$$

A constante de equilibrio  $K_b$  é:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} = \frac{7,26 \cdot 10^{-4} \cdot 7,26 \cdot 10^{-4}}{0,029} = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

b) Da estequiometría da reacción, pódese calcular a concentración de ións amonio e hidróxido.

$$[\text{OH}^-]_e = [\text{NH}_4^+]_e = [\text{NH}_3]_d = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

A concentración de ións hidróxeno calcúlase do produto iónico da auga:

$$[\text{H}^+]_e = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{7,26 \cdot 10^{-4}} = 1,38 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

O pH valerá:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,38 \cdot 10^{-11}) = 10,86$$

*Análise: Este pH é consistente co esperado. Se o amoníaco fose unha base forte, o pH dunha disolución de concentración 0,03 mol/dm<sup>3</sup> sería pH ≈ 14 + log 0,03 = 12,5. Unha base débil terá un pH menos básico, máis próximo a 7.*

b) O ácido conxugado do amoníaco é o ión amonio, que é un ácido porque en disolución acuosa cedería hidroxenións á auga:



A expresión da constante de acidez do ácido conxugado do amoníaco é:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{NH}_4^+]_e}$$

Se se multiplica a constante de basicidade do amoníaco pola constante de acidez do seu ácido conxugado obtense a constante de ionización da auga que vale  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ .

$$K_b \cdot K_a = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} \cdot \frac{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{NH}_4^+]_e} = [\text{OH}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e = K_w$$

Despexando a constante de acidez, obtense o seu valor:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

6. Nun reactor de 5 dm<sup>3</sup> introdúcense 15,3 g de CS<sub>2</sub> e 0,82 g de H<sub>2</sub>. Ao elevar a temperatura ata 300 °C alcánzase o seguinte equilibrio: CS<sub>2</sub>(g) + 4 H<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 H<sub>2</sub>S(g) + CH<sub>4</sub>(g), onde a concentración de metano no equilibrio é de 0,01 mol/dm<sup>3</sup>.

- Calcula as concentracións molares das especies CS<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g) e H<sub>2</sub>S(g) no equilibrio.
- Determina o valor de K<sub>c</sub> e discute razoadamente que lle sucederá ó sistema en equilibrio se engadimos máis cantidade de CS<sub>2</sub>(g) mantendo o volume e a temperatura constantes.

Dato:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.:** a) [CS<sub>2</sub>] = 0,0302; [H<sub>2</sub>] = 0,0413; [H<sub>2</sub>S] = 0,0200 mol/dm<sup>3</sup>; b) K<sub>c</sub> = 45,3; Desprázase cara á dereita.

#### Datos

Gas: Volume

Temperatura

Masa inicial: disulfuro de carbono  
hidróxeno

Concentración de metano no equilibrio

Masa molar: disulfuro de carbono  
hidróxeno

Constante dos gases ideais

#### Cifras significativas: 3

V = 5,00 dm<sup>3</sup>

T = 300 °C = 573 K

m<sub>0</sub>(CS<sub>2</sub>) = 15,3 g

m<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>) = 0,820 g

[CH<sub>4</sub>]<sub>e</sub> = 0,0100 mol/dm<sup>3</sup>

M(CS<sub>2</sub>) = 76,1 g/mol

M(H<sub>2</sub>) = 2,02 g/mol

R = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

### Incógnitas

Concentración molar de cada especie no equilibrio

$[\text{CS}_2]_e$ ,  $[\text{H}_2]_e$ ,  $[\text{H}_2\text{S}]_e$

Constante de equilibrio das concentracións

$K_c$

### Outros símbolos

Concentración dunha especie X

$[\text{X}]$

Cantidade da substancia X no equilibrio

$n_e(\text{X})$

### Ecuacións

Concentración da substancia X

$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$

Ecuación de estado dos gases ideais

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

Constante do equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

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

### Solución:

a) As cantidades iniciais de  $\text{CS}_2$  e  $\text{H}_2$  son:

$$n_0(\text{CS}_2) = \frac{15,3 \text{ g}}{76,1 \text{ g/mol}} = 0,201 \text{ mol CS}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = \frac{0,820 \text{ g}}{2,02 \text{ g/mol}} = 0,407 \text{ mol H}_2$$

Se no equilibrio hai  $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  de  $\text{CH}_4$ , a cantidade deste que se formou foi:

$$n_e(\text{CH}_4) = 0,0100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0500 \text{ mol}$$

Faise unha táboa coas cantidades de cada gas e, da estequiometría da reacción, calcúlanse as restantes cantidades no equilibrio.

		$\text{CS}_2$	$4 \text{ H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ H}_2\text{S}$	$\text{CH}_4$	
Cantidade inicial	$n_0$	0,201	0,407		0	0	mol
Cantidade que reacciona	$n_r$	0,0500	0,200	$\rightarrow$	0,100	0,0500	mol
Cantidade no equilibrio	$n_e$	$0,201 - 0,0500 = 0,151$	$0,407 - 0,200 = 0,207$		0,100	0,0500	mol

As concentracións no equilibrio serán:

$$[\text{CS}_2]_e = 0,151 \text{ mol CS}_2 / 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0302 \text{ mol / dm}^3$$

$$[\text{H}_2]_e = 0,207 \text{ mol / 5,00 dm}^3 = 0,0413 \text{ mol / dm}^3$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_e = 0,100 \text{ mol / 5,00 dm}^3 = 0,0200 \text{ mol / dm}^3$$

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

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_e^2 \cdot [\text{CH}_4]_e}{[\text{CS}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^4} = \frac{(0,020)^2 \cdot 0,010}{0,030 \cdot 2(0,041)^4} = 45,3 = 0,016 \text{ } \varepsilon \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

Segundo o principio de Le Chatelier, se engadimos máis  $\text{CS}_2$  ao sistema en equilibrio mantendo o volume e a temperatura constantes, o sistema reaxustarase para minimizar o efecto desta perturbación. Neste caso, consumirase máis  $\text{CS}_2$  e  $\text{H}_2$  para formar máis  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_4$  ata que se alcance un novo estado de equilibrio. Polo tanto, as concentracións de  $\text{CS}_2$  e  $\text{H}_2$  diminuirán mentres que as concentracións de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_4$  aumentarán.

7. a) Xustifica que reacción terá lugar nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de cobre e outro de cadmio en condicións estándar, indicando as reaccións que teñen lugar no ánodo e no cátodo. Calcula a forza electromotriz da pila nestas condicións.

b) Fai un esquema da montaxe da pila no laboratorio, detallando o material e os reactivos necesarios e sinalando o sentido de circulación dos electróns.

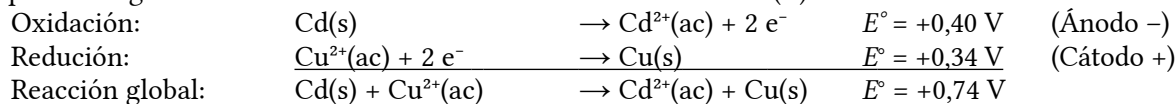
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}; E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}.$$

(A.B.A.U. ord. 23)

Rta.: a)  $E^\circ = +0,74 \text{ V}$

### Solución:

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



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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+0,74) < 0$$

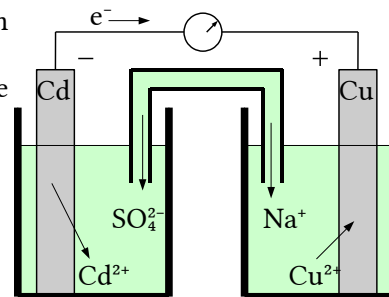
b) Material: Dous vasos de precipitados de  $100 \text{ cm}^3$ , un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas.

Reactivos: láminas de cobre e cadmio puídas, disolucións de sulfato de cadmio,  $\text{CdSO}_4$ , de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$  e sulfato de cobre(II),  $\text{CuSO}_4$ , de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Disolución de sulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 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 sulfato de cadmio e un eléctrodo de cadmio metálico, mentres que o outro contería unha solución de sulfato 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 Cd) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.



8. Para neutralizar  $150 \text{ cm}^3$  dunha disolución de ácido nítrico de concentración  $0,010 \text{ mol/dm}^3$  gastáronse  $15 \text{ cm}^3$  dunha disolución de hidróxido de calcio de concentración descoñecida.

a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula a concentración molar da disolución do hidróxido de calcio.

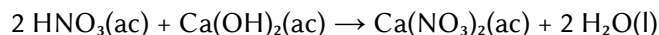
b) Indica o material que empregaría e explica o procedemento experimental para realizar a valoración.

(A.B.A.U. ord. 23)

Rta.:  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ (D)}$ .

### Solución:

a) A reacción axustada é:



Cálculos previos á valoración: Os moles de hidróxido de calcio necesarios para neutralizar  $150 \text{ cm}^3$  de ácido nítrico de concentración  $0,010 \text{ mol/dm}^3$  son:

$$n = 150 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,010 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol HNO}_3} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol D Ca}(\text{OH})_2$$

A concentración molar da disolución do hidróxido de calcio será:

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol D Ca}(\text{OH})_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,050 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2/\text{cm}^3 \text{ D}$$

Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense  $150 \text{ cm}^3$  de disolución de ácido nítrico e vértense nun matraz erlenmeyer de  $250 \text{ cm}^3$ . Engádense dúas pingas de fenolftaleína e a disolución permanecerá incolora. Énchese unha bureta de  $25 \text{ cm}^3$  con disolución de hidróxido de calcio, de concentración descoñecida,



por enriba do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer uns 12 cm<sup>3</sup> sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de hidróxido de calcio en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que o contido do erlenmeyer adquira unha cor rosada. Anótase o volume de hidróxido de calcio gastado (p. ex. 15,2 cm<sup>3</sup>) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con hidróxido de calcio ata o cero. Mídense outros 150 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico 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. 14,5 cm<sup>3</sup>). Agora déixase caer a disolución de hidróxido de calcio 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.

**Material:** Bureta (1) de 25 cm<sup>3</sup> (graduada en 0,1 cm<sup>3</sup>), pipeta (1) de 200 cm<sup>3</sup> con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 250 cm<sup>3</sup>, disolución de fenolftaleína.

Cuestións e problemas das [probos de avaliación do Bacharelato para o acceso á Universidade](#) (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 [recomendacións](#) do *Centro Español de Metrología* (CEM)

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

Actualizado: 19/07/23