

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. Razoando a resposta, ordene os elementos C, F e Li segundo os valores crecentes da súa afinidade electrónica.

1.2. Xustifique se a seguinte afirmación é verdadeira ou falsa:

No equilibrio: $\text{HSO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ a especie HSO_4^- actúa como unha base e a molécula de auga como un ácido de Brönsted-Lowry.

PREGUNTA 2.

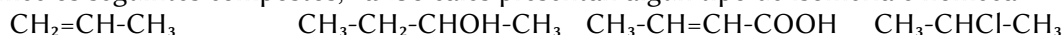
2.1. Razoe a xeometría que presentan as moléculas de H_2O e CO_2 segundo a teoría de repulsión de pares electrónicos da capa de valencia (TRPECV) e indique o valor previsible do ángulo de enlace.

2.2. Por que a molécula de auga ten o punto de ebulición máis alto e é a máis polar das dúas?

PREGUNTA 3.

3.1. A reacción: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ é de primeira orde respecto ao osíxeno e de segunda orde respecto ao monóxido de carbono. Escriba a expresión da ecuación de velocidade da reacción e as unidades da constante de velocidade.

3.2. Nomee os seguintes compostos, **razoe** cales presentan algún tipo de isomería e noméaa:



PREGUNTA 4.

Introdúcese fósxeno (COCl_2) nun recipiente baleiro de 2 L de volume a unha presión de 0,82 atm e unha temperatura de 227 °C, producíndose a súa descomposición segundo o equilibrio:

$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabendo que nestas condicións o valor de K_p é 0,189, calcule:

4.1. A concentración de todas as especies presentes no equilibrio.

4.2. A presión parcial de cada unha das especies presentes no equilibrio.

PREGUNTA 5.

Dada a reacción redox: $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{KMnO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{MnSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$

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

5.2. Calcule o volume de SO_2 , medido a 1,2 atm e 27 °C que reacciona completamente con 500 mL dunha disolución 2,8 M de KMnO_4 .

PREGUNTA 6.

A 25 °C a solubilidade en auga do bromuro de calcio é $2,0 \cdot 10^{-4}$ M.

6.1. Calcule K_{ps} para o sal á devandita temperatura.

6.2. Calcule a solubilidade do CaBr_2 nunha disolución acuosa 0,10 M de NaBr considerando que este sal está totalmente dissociado.

PREGUNTA 7.

2,0 mL dun ácido nítrico do 58 % de riqueza en masa e densidade $1,36 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ dilúense en auga ata completar 250 mL de disolución.

7.1. Calcule o volume de disolución de hidróxido de sodio 0,10 M necesario para neutralizar 10 mL da disolución preparada de ácido nítrico, escribindo a reacción que ten lugar.

7.2. Describa o procedemento experimental e nomee o material necesario para realizar a valoración.

PREGUNTA 8.

8.1. Explique como construíría no laboratorio unha pila empregando un eléctrodo de cinc e un eléctrodo de níquel, indicando o material e os reactivos necesarios.

8.2. Indique as semirreaccións que teñen lugar en cada eléctrodo, a reacción iónica global e calcule a forza electromotriz da pila.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solucións

- 1.1. Razoando a resposta, ordena os elementos C, F e Li segundo os valores crecentes da súa afinidade electrónica.

(A.B.A.U. extr. 20)



Solución:

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. Os tres átomos están no mesmo período.

O flúor ten a maior tendencia a coller un electrón para acadar a estrutura de gas nobre. É o que ten a maior afinidade electrónica.

O litio está tan lonxe dos gases nobres que non ten sentido pensar que puidera captar os electróns necesarios para alcanzar a estrutura dun gas nobre.

O carbono atópase unha situación intermedia, polo que a orde será:

$$A(\text{Li}) < A(\text{C}) < A(\text{F})$$

- 1.2. Xustifica se a seguinte afirmación é verdadeira ou falsa:

No equilibrio: $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ a especie HSO_4^- actúa como unha base e a molécula de auga como un ácido de Brönsted-Lowry.

(A.B.A.U. extr. 20)

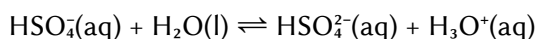


Solución:

Falsa.

Na definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido é a substancia que cede un ión hidróxeno a unha base sendo os produtos da reacción as súas especies conxugadas. Un proceso ácido-base é só un intercambio de ións hidróxeno.

No equilibrio:



O ión HSO_4^- cede un ión hidróxeno á molécula de auga. Actúa como ácido.

A molécula de auga acepta o ión hidróxeno actuando como base.

2. a) Razoa a xeometría que presentan as moléculas de H_2O e CO_2 segundo a teoría de repulsión de pares electrónicos da capa de valencia (TRPECV) e indica o valor previsible do ángulo de enlace.
b) Por que a molécula de auga ten o punto de ebulición máis alto e é a máis polar das dúas?

(A.B.A.U. extr. 20)



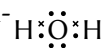
Solución:

a) Molécula de auga: H_2O .

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 $109,5^\circ$.

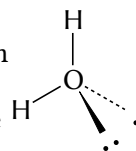
O átomo central é o osíxeno, que ten 6 electróns na súa capa de valencia. A configuración electrónica do átomo de osíxeno ($Z = 8$) no estado fundamental é: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Dous destes electróns



forman enlaces covalentes cos dous átomos de hidróxeno, mentres que os outros catro están distribuídos en dous pares non enlazantes, 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 osíxeno está no centro do tetraedro e os dous átomos de hidróxeno están dispostos en dous vértices, e nos outros dous están os dous pares non enlazantes que non se «ve». A forma da molécula de H_2O é triangular plana.



Dado que os pares non enlazantes están máis preto do átomo de osíxeno que os pares de enlace, a repulsión entre cada 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 é inferior a $109,5^\circ$.

A molécula de H_2O é un triángulo cun ángulo $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ de 105° .

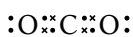
Molécula de dióxido de carbono: CO_2 .

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 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

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

Dous destes electróns forman enlaces covalentes σ cos dous átomos de osíxeno, mentres que os outros dous forman enlaces π con eses mesmos átomos, como se ve no diagrama electrón-punto de Lewis:



Segundo a TRPECV, os enlaces π non se teñen en conta e a xeometría electrónica de 2 pares de electróns é lineal. A molécula de CO_2 é lineal, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, cun ángulo $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ de 180° .

Solución:

b) A diferenza está na forma das moléculas.

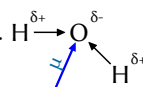
A molécula de CO_2 é lineal cun ángulo $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ de 180° .

A molécula de H_2O é un triángulo cun ángulo $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ de 105° .

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

Como o osíxeno é máis electronegativo que o carbono, existe un momento dipolar de enlace $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$, que se representa por un vector. Pero como ambos enlaces están dirixidos en sentidos opostos, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$, e o valor de cada momento dipolar é o mesmo, o momento dipolar da molécula, que é a resultante dos vectores, é nulo. A molécula de CO_2 non é polar.

O osíxeno é tamén máis electronegativo que o hidróxeno, e tamén existe un momento dipolar de enlace $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$.

Pero na auga, ao ter unha molécula angular, a resultante dos vectores momento dipolar  non é nula. A molécula de H_2O é polar.

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.

A auga ten o punto de ebulición máis alto porque as súas moléculas están unidas por pontes de hidróxeno que son forzas de maior intensidade que as de Van der Waals, xa que a auga contén átomos de hidróxenos unidos a un elemento electronegativo do segundo período (o osíxeno) e a molécula de auga é polar.

- 3.1. A reacción: $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$ é de primeira orde respecto ao osíxeno e de segunda orde respecto ao monóxido de carbono. Escribe a expresión da ecuación de velocidade da reacción e as unidades da constante de velocidade.

(A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

A ecuación de velocidade é:

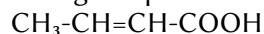
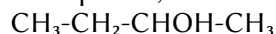
$$v = k \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Como as unidades da velocidade de reacción son $[v]$ mol/dm³/s, as unidades da constante de velocidade son:

$$k = \frac{v}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

$$[k] = \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 3.2. Nomea os seguintes compostos, razoa cales presentan algún tipo de isomería e noméaa:

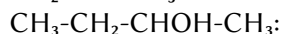


(A.B.A.U. extr. 20)

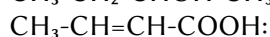
Solución:



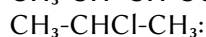
prop-1-eno



butan-2-ol

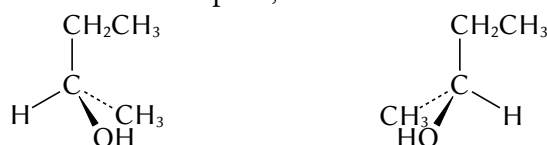


ácido but-2-enoico

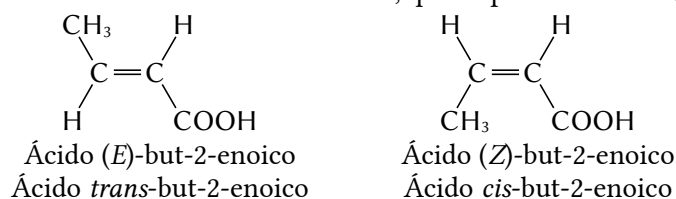


2-cloropropano

O butan-2-ol, $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, ten isomería óptica porque o carbono 2 é asimétrico. Está unido a catro grupos distintos: hidróxeno (-H), etilo (-CH₂-CH₃), hidroxilo (-OH) e metilo (-CH₃). Ten dous isómeros ópticos que son imaxes no espello, chamados enantiómeros.



Do ácido but-2-enoico existen dous isómeros xeométricos, que se poden chamar *cis* e *trans* ou *Z* e *E*.



4. Introdúcese fósxeno (COCl_2) nun recipiente baleiro de 2 dm³ de volume a unha presión de 0,82 atm e unha temperatura de 227 °C, producíndose a súa descomposición segundo o equilibrio: $\text{COCl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$. Sabendo que nestas condicións o valor de K_p é 0,189, calcula:

a) A concentración de todas as especies presentes no equilibrio.

b) A presión parcial de cada unha das especies presentes no equilibrio.

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. 20)

Rta.: a) $[\text{COCl}_2]_e = 0,0124 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{CO}]_e = [\text{Cl}_2]_e = 0,00756 \text{ mol/dm}^3$;

b) $p_e(\text{COCl}_2) = 0,510 \text{ atm}$; $p_e(\text{CO}) = p_e(\text{Cl}_2) = 0,310 \text{ atm}$.

Datos

Gas: Volume

Temperatura

Presión inicial de fósxeno

Constante de equilibrio (en función das presións en atm)

Constante dos gases ideais

Incógnitas

Concentración de cada unha das especies no equilibrio

Presión parcial de cada unha das especies no equilibrio

Ecuacións

Lei de Dalton das presións parciais

Concentración da substancia X

Ecuación de estado dos gases ideais

Constante de presións do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 3**

$$V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 227 \text{ }^\circ\text{C} = 500 \text{ K}$$

$$p_0(\text{COCl}_2) = 0,820 \text{ atm COCl}_2$$

$$K_p = 0,189$$

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

$$[\text{COCl}_2]_e, [\text{CO}]_e, [\text{Cl}_2]_e$$

$$p_e(\text{COCl}_2), p_e(\text{CO}), p_e(\text{Cl}_2)$$

$$p_t = \sum p_i$$

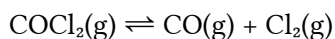
$$[X] = n(X) / V$$

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

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

Solución:

a) A ecuación química é:

Chámase x á presión parcial do fósxeno que se disocia

		COCl ₂	\rightleftharpoons	CO	Cl ₂	
Presión inicial	p_0	0,820		0	0	atm
Presión que reacciona ou se forma	p_r	x	\rightarrow	x	x	atm
Presión no equilibrio	p_e	$0,820 - x$		x	x	atm

A ecuación da constante de equilibrio en función das presións é:

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{COCl}_2)}$$

$$0,189 = \frac{x \cdot x}{0,820 - x}$$

$$x^2 + 0,189 x - 0,155 = 0$$

$$x = 0,310 \text{ atm}$$

Calcúlanse primeiro as presións parciais no equilibrio:

$$p_e(\text{CO}) = p_e(\text{Cl}_2) = x = 0,310 \text{ atm}$$

$$p_e(\text{COCl}_2) = 0,820 - x = 0,510 \text{ atm}$$

b) Supoñendo comportamento ideal para os gases, a presión parcial de cada un deles vén dada por:

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

As concentracións serán:

$$[\text{CO}]_e = [\text{Cl}_2]_e = \frac{p(\text{Cl}_2)}{R \cdot T} = \frac{0,310 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,00756 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{COCl}_2]_e = \frac{p(\text{COCl}_2)}{R \cdot T} = \frac{0,510 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,0124 \text{ mol/dm}^3$$

5. Dada a reacción redox: $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
- a) Axusta as ecuacións iónica e molecular polo método do ión-electrón.
- b) Calcula o volume de SO_2 , medido a 1,2 atm e 27 °C que reacciona completamente con 500 cm³ dunha disolución de concentración 2,8 mol/dm³ de KMnO_4 .

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. 20)

Rta.: a) $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$;
 $2 \text{KMnO}_4(\text{aq}) + 5 \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$; b) $V = 71,8 \text{ dm}^3$.

Datos

Disolución de KMnO_4 : Volume
 Concentración

Gas dióxido de xofre: Temperatura
 Presión

Constante dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$V_d(\text{KMnO}_4) = 500 \text{ cm}^3$

$[\text{KMnO}_4] = 2,80 \text{ mol/dm}^3$

$T = 27 \text{ °C} = 300 \text{ K}$

$p = 1,20 \text{ atm}$

$R = 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Incógnitas

Volume de dióxido de xofre a 27 °C e 1,2 atm

$V(\text{SO}_2)$

Ecuacións

De estado dos gases ideais

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

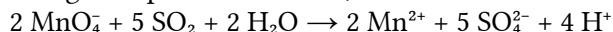
Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

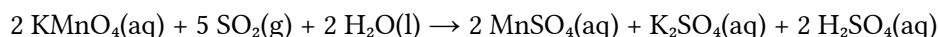
Oxidación: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Redución: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Multiplicando a primeira por 5 e a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.



Sumando 2 K⁺ a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:



b) A cantidade de permanganato de potasio que hai en 500 cm³ de disolución é:

$$n(\text{KMnO}_4) = 500 \text{ cm}^3 \cdot \frac{2,80 \text{ mol KMnO}_4}{1,00 \text{ dm}^3} = 1,40 \text{ mol KMnO}_4$$

A cantidade de gas dióxido de xofre que reacciona completamente con el é:

$$n(\text{SO}_2) = 1,40 \text{ mol KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ mol SO}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 3,50 \text{ mol SO}_2$$

Supoñendo comportamento ideal, ocuparán un volume de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{3,50 \text{ mol SO}_2 \cdot 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1,2 \text{ atm}} = 71,8 \text{ dm}^3 \text{ SO}_2$$

6. A 25 °C a solubilidade en auga do bromuro de calcio é $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

a) Calcula K_{ps} para o sal á devandita temperatura.

b) Calcula a solubilidade do CaBr_2 nunha disolución acuosa de concentración 0,10 mol/dm³ de NaBr considerando que este sal está totalmente dissociado.

(A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: a) $K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$; b) $s_2 = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$.

DatosSolubilidad do CaBr_2

Concentración da disolución do NaBr

Cifras significativas: 3

$$s = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{NaBr}] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

IncógnitasProduto de solubilidad do CaBr_2 K_s Solubilidad do CaBr_2 en NaBr $0,1 \text{ mol/dm}^3$ s_2 **Ecuacións**

Cantidade (número de moles)

$$n = m / M$$

Concentración molar (mol/dm^3)

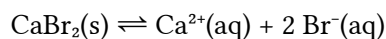
$$s = n / V = s' / M$$

Produto de solubilidad 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 solubilidad é

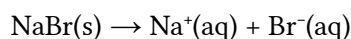


		CaBr_2	\rightleftharpoons	Ca^{2+}	2Br^-	
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_e$			s	$2s$	mol/dm^3

A constante de equilibrio K_s é:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_e \cdot [\text{Br}^-]_e^2 = s (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (2,00 \cdot 10^{-4})^3 = 3,20 \cdot 10^{-11}$$

b) O bromuro de sodio estará totalmente dissociado.



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

		CaBr_2	\rightleftharpoons	Ca^{2+}	2Br^-	
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	$2s_2$	mol/dm^3
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_e$			s_2	$0,100 + 2s_2$	mol/dm^3

A constante de equilibrio K_s é:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_e \cdot [\text{Br}^-]_e^2 = s_2 \cdot (0,100 + 2s_2)^2 = 3,20 \cdot 10^{-11}$$

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

$$s_2 \cdot (0,100)^2 \approx 3,20 \cdot 10^{-11}$$

$$s_2 = \frac{3,20 \cdot 10^{-11}}{(0,100)^2} = 3,20 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

que é desprezable.

Análise: Vese que a solubilidad en NaBr, $s_2 = 3,20 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ é menor que a solubilidad en auga, $s = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, debido ao efecto do ión común Br^- .

7. $2,0 \text{ cm}^3$ dun ácido nítrico do 58 % de riqueza en masa e densidade $1,36 \text{ g/cm}^3$ dilúense en auga ata completar 250 cm^3 de disolución.
- a) Calcula o volume de disolución de hidróxido de sodio de concentración $0,10 \text{ mol/dm}^3$ necesario para neutralizar 10 cm^3 da disolución preparada de ácido nítrico, escribindo a reacción que ten

lugar.

- b) Describe o procedemento experimental e nomee o material necesario para realizar a valoración
(A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: $V = 10 \text{ cm}^3$ D NaOH.

Solución:

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

A masa dos $2,0 \text{ cm}^3$ da disolución de ácido nítrico do 58 % de riqueza en masa e densidade $1,36 \text{ g/cm}^3$ é:

$$m = 2,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,36 \text{ g/cm}^3 = 2,7 \text{ g D}$$

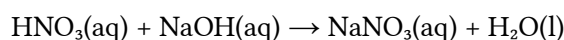
A masa de ácido nítrico contido nela é:

$$m' = 58 \% \cdot 2,7 \text{ g} = 1,6 \text{ g HNO}_3$$

A concentración dos 250 cm^3 da disolución diluída é:

$$[\text{HNO}_3] = \frac{1,6 \text{ g HNO}_3}{250 \text{ cm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}}{10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,10 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{dm}^3 \text{ D}}$$

A reacción de neutralización é:



O volume de disolución de hidróxido de sodio de concentración $0,10 \text{ mol/dm}^3$ necesario para neutralizar 10 cm^3 da disolución preparada de ácido nítrico é:

$$V = 10,0 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3 \cdot \frac{0,10 \text{ mol HNO}_3}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{0,10 \text{ mol NaOH}} = 10 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

b) Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense 10 cm^3 de disolución de HNO_3 e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm^3 . Engádense dúas pingas de fenolftaleína e a disolución permanecerá incolora. Énchese unha bureta de 25 cm^3 con disolución de NaOH $0,10 \text{ mol/dm}^3$ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 9 cm^3 sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH 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 NaOH gastado (p. ex. $10,2 \text{ cm}^3$) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH ata o cero. Mídense outros 10 cm^3 de HNO_3 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. $9,7 \text{ cm}^3$). Agora déixase caer o HNO_3 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^3 (graduada en $0,1 \text{ cm}^3$), pipeta (1) de 10 cm^3 con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm^3 , disolución de fenolftaleína.

8. a) Explica como construírías no laboratorio unha pila empregando un eléctrodo de cinc e un eléctrodo de níquel, indicando o material e os reactivos necesarios.
b) Indica as semirreaccións que teñen lugar en cada eléctrodo, a reacción iónica global e calcule a forza electromotriz da pila.

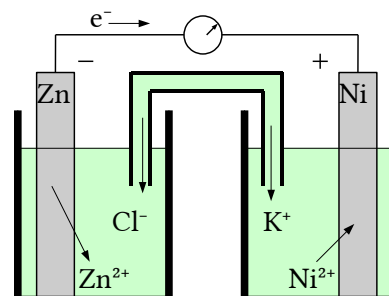
Datos: $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

(A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: $E^\circ = 0,51 \text{ V}$.

Solución:

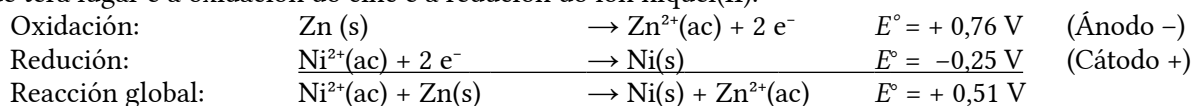
a) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm^3 , un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas. Reactivos: láminas de aluminio e cobre puídas, disolucións de cloruro de cinc de concentración 1 mol/dm^3 e cloruro de níquel(II) de concentración 1 mol/dm^3 . 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 cinc e un eléctrodo de cinc metálico, mentres que o outro contería unha solución de cloruro de níquel(II) e un eléctrodo de níquel 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 Zn) cara ao polo positivo (cátodo Ni) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.

b) Nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de cinc e outro de níquel en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación do cinc e a redución do ión níquel(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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+0,51) < 0$$

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