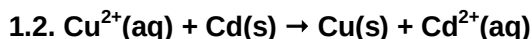
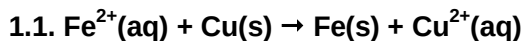


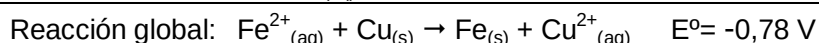
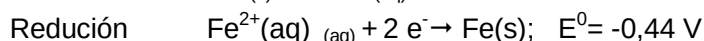
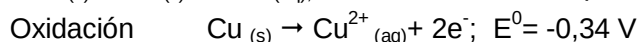
CONVOCATORIA DE SETEMBRO

OPCIÓN 1

1. Utilizando os valores dos potenciais de redución estándar seguintes: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, xustifique cal ou cales das seguintes reaccións produciranse de xeito espontáneo:

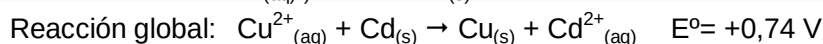
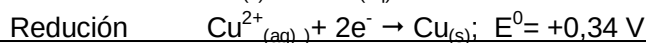
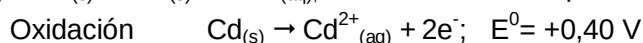


1.1. $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, esta reacción non se producirá, xa que:



Tendo en conta a relación entre a variación de enerxía libre de Gibbs e o potencial da reacción: $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$. Dado que $E^\circ < 0 \Rightarrow \Delta G^\circ > 0$; a reacción non é espontánea.

1.2. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$, esta reacción sí se producirá, xa que:



Tendo en conta a relación entre a variación de enerxía libre de Gibbs e o potencial da reacción: $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$. Dado que $E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0$; a reacción é espontánea.

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

2. Para a seguinte reacción en equilibrio: $2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$

2.1. Escriba a expresión para as constantes de equilibrio K_c e K_p , así como a relación entre ambas.

2.2. Razoe como afecta ao equilibrio un aumento de presión a temperatura constante.

2.1. Trátase dun equilibrio heteroxéneo: $2\text{BaO}_{2(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}$, dúas fases sólidas e unha gasosa. Para a expresión das constantes de equilibrio neste tipo de sistemas soamente se consideran as fases gasosas; as concentracións, para K_c ou as presións, no caso da K_p . Polo tanto as expresións de K_c ; K_p e a relación entre ambas son as seguintes:

$$K_c = [\text{O}_2] \quad ; \quad K_p = p_{\text{O}_2} \quad ; \quad K_p = K_c \cdot (R \cdot T)$$

2.2. Segundo o principio de Le Chatelier cando nun sistema en equilibrio prodúcese una modificación dalgunha das variables co determinan (concentración, presión ou temperatura), o equilibrio desprázase no sentido de contrarrestar dita variación. Neste caso concreto ao aumentar a presión diminúe o volumen do sistema polo que as concentracións serán maiores e para restablecer de novo o equilibrio o sistema desprazarase á esquerda ($\leftarrow$), e dicir, hacia onde hai menor número de moles gaseosos,

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

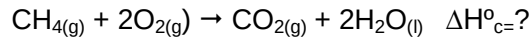
3. 3.1. A partir dos datos da tabla, calcule a entalpía estándar de combustión do metano.

Enlace	Entalpía de enlace en condicións estándar ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Enlace	Entalpía de enlace en condicións estándar ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
C-H	413	O=O	498
O-H	482	C=O	715

Criterios de Avaliación / Corrección

3.2. Calcular o volume de dióxido de carbono medido a 25°C e 1 atm (101,3 kPa) que se xerará na combustión completa de 100 g de metano. Dato: $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ó $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.1. Sabemos que a ΔH_c del $\text{CH}_{4(g)}$ se corresponde coa ecuación termoquímica seguinte:



Na reacción de combustión rómpense uns enlaces (C-H e O=O) e formáanse outros (C=O e O-H), e así:

- os moles de enlaces rotos= 4 x moles enlaces C-H e 2 x moles de enlaces O=O
- os moles de enlaces formados= 2 x moles de enlaces C=O e 4 x moles de enlaces O-H

Ademáis a $\Delta H_c^\circ = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces formados}}$

$$\Delta H_c^\circ = (4 \text{ mol} \cdot 413 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \cdot 498 \text{ kJ/mol}) - (2 \text{ mol} \cdot 715 \text{ kJ/mol} + 4 \text{ mol} \cdot 482 \text{ kJ/mol}) = 2648 - 3358 \text{ kJ} = -710$$

$$3.2. \text{ Tendo en conta a estequiometría, } 100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} = 6,25 \text{ mol CO}_2$$

Segundo a ecuación dos gases ideais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{6,25 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 25) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 153 \text{ L}$$

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

4. Unha disolución acuosa contén 0,1 moles por litro de ácido acético (ácido etanoico).

4.1. Escriba a reacción de disociación e calcule a concentración molar de cada unha das especies existentes na disolución unha vez alcanzado o equilibrio.

4.2. Calcule o pH da disolución e o grado de ionización do ácido.

Dato: $K_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

4.1. A reacción que ten lugar é:

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
[Inicial]	0,1 M	- -
Reaccionan	- x M	x M x M
[Equilibrio]	(0,1-x) M	x M x M

$$\text{e a expresión do } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{(0,1-x)}, \text{ despregando o valor da x e despreciando ésta frente a 0,1 M, resulta:}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0,1 - 1,34 \cdot 10^{-3} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ x &= 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M; e as concentracións das especies } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$

$$4.2. \text{ pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,9; \text{ e o grao de disociación, } \alpha = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ ou } 1,3\%$$

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

5. Dispónse no laboratorio dun frasco con 100 mL dunha disolución de ácido nítrico 10,0 M que se preparou a partir dunha disolución de ácido nítrico do 65% de riqueza e $1,39 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de densidade.

5.1. ¿Que volume tiveron que tomar deste último para preparar a disolución do frasco?

Criterios de Avaliación / Corrección

5.2. Indique o material e detalle o procedemento para preparar 250 mL dunha disolución de ácido nítrico 2,0 M, a partir da disolución de ácido nítrico 10,0 M.

5.1. O número de moles de ácido nítrico da disolución que contén o frasco son: $0,1 \text{ L} \cdot 10 \text{ mol/L} = 1 \text{ mol HNO}_3$. Agora calcúlase o volume de ácido nítrico da disolución de partida que se empregou para preparar a devandita disolución.

$$1 \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{\text{mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{65 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{1,39 \text{ g disolución}} = 69,7 \text{ mL} \approx 70,0 \text{ mL}$$

5.2. Cálculo, procedemento e material: Imos preparar unha disolución diluída (2 M) a partir de doutra máis concentrada (10 M), o primeiro é calcular o volumen da disolución concentrada que imos utilizar:

$$V_1 \cdot M_1 = V_2 \cdot M_2 \Rightarrow V \cdot 10 \text{ M} = 0,25 \text{ L} \cdot 2 \text{ M} \Rightarrow V = \frac{0,25 \text{ L} \cdot 2,0 \text{ M}}{10,0 \text{ M}} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL de la disolución } 10,0 \text{ M}$$

Nun matraz aforado de 250 mL engádese un pouco de agua. Medir cunha pipeta (probeta) os 50,0 mL da disolución de HNO_3 e vertelos no matraz. Seguidamente engádese agua ata cerca do enrase. Homoxeneizar e enrasar coa axuda dun contagotas. Coa axuda dun funil transvasa-la disolución preparada a un frasco adecuado que se etiqueta.

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

OPCIÓN 2

1. Considere as especies químicas CS_2 , SiCl_4 y NCl_3 e responda razoadamente ás seguintes cuestións:

1.1. Xeometría molecular de cada unha das especies químicas.

1.2. Explique se as moléculas CS_2 e NCl_3 teñen ou non momento dipolar.

1.1. Explicaranse polas teorías de RPECV (estruturas Lewis) ou pola teoría da hibridación (configuracións electrónicas).

Lineal	Tetraédrica	Pirámide trigonal
$\text{S}=\text{C}=\text{S}$		
Hibridación sp	Hibridación sp^3 , 4 pares enlazantes	Hibridación sp^3 , 3 pares enlazantes y uno no enlazante

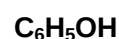
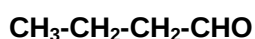
1.2. A electronegatividade dos átomos determina a polaridade do enlace. Para a posible polaridade da molécula haberá que ter en conta tamén a xeometría molecular.

	Momento dipolar $\vec{\mu} = 0$		Momento dipolar $\vec{\mu} \neq 0$
--	------------------------------------	--	---------------------------------------

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

2. 2.1. Formule os seguintes compostos: hidruro de litio, dietilamina, metilbutanona, permanganato de potasio

2.2. Nomee os seguintes compostos:



Criterios de Avaliación / Corrección

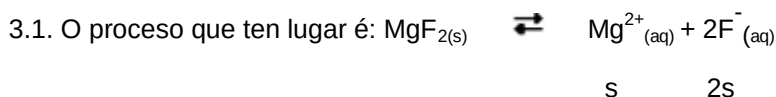
- 2.1. Hidruro de litio: LiH Dietilamina: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ o $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$; Metilbutanona $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$; Permanganato de potasio: KMnO_4
 2.2. Butanal; 3-metil-1-buteno; fenol, carbonato de potasio

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

3. O produto de solubilidade, a 25°C , do MgF_2 é de $8,0 \cdot 10^{-8}$.

3.1. ¿Cantos gramos de MgF_2 poden disolverse en 250 mL de auga?.

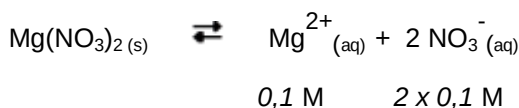
3.2. ¿Cantos gramos de MgF_2 disolveranse en 250 mL dunha disolución 0,1 M dun sal totalmente dissociado como o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$?



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 \Rightarrow 8,0 \cdot 10^{-8} = 4s^3 \Rightarrow s = 2,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$2,71 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol MgF}_2}{\text{L}} \cdot \frac{62,3 \text{ g MgF}_2}{\text{mol MgF}_2} \cdot 0,250 \text{ mL} = 0,042 \text{ g MgF}_2$$

3.2. Cando engadimos MgF_2 a unha disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a concentración de ións Mg^{2+} será a suma da concentración dos ións Mg^{2+} procedentes da disociación do $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (que está totalmente dissociado) e dos ións Mg^{2+} procedentes do MgF_2 disolto.



Se chamamos s' á solubilidade do MgF_2 nestas condicións, a $K_s = 8,8 \cdot 10^{-8} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = (s' + 0,1)(2s')^2$; s' é despreciable fronte a 0,1 e polo tanto:

$$8,8 \cdot 10^{-8} = (0,1) \cdot 4s'^2 \Rightarrow s'^2 = 2,0 \cdot 10^{-7} \Rightarrow s' = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-7}} = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$4,47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol MgF}_2}{\text{L}} \cdot \frac{62,3 \text{ g MgF}_2}{\text{mol MgF}_2} \cdot 0,250 \text{ L} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ g MgF}_2$$

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

4. O cloro gasoso obtense pola oxidación do HCl con HNO_3 producíndose ademais NO_2 e H_2O .

4.1. Axuste a reacción molecular polo método do ión-electrón.

4.2. Calcule o volume de cloro obtido, a 25°C e 1 atm (101,3 kPa), cando reaccionan 500 mL dunha disolución acuosa 2 M de HCl con HNO_3 en exceso, se o rendemento da reacción é do 80 %.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ó $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

4.1. Semirreacción oxidación: $2\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-}$

Semirreacción redución: $(\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times 2$

Ecuación iónica: $2\text{Cl}^{-} + 2\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Criterios de Avaliación / Corrección

Ecuación molecular: $2\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

4.2. Unha vez axustada a reacción e tendo en conta a estequiometría desta:

$$0,5 \text{ L} \cdot \frac{2 \text{ mol HCl}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{80}{100} = 0,40 \text{ mol Cl}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{0,40 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 25) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 9,8 \text{ L}$$

1,0 punto por apartado. Total 2 puntos.

5. Deséxase calcular no laboratorio a entalpía de disolución do $\text{NaOH}_{(s)}$ e para iso disólvense 4,0 g de NaOH en 500 mL de auga nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 15 g, producíndose un aumento da temperatura de 2,0 °C.

5.1. Explique detalladamente o material e procedemento empregados.

5.2. ¿Cal é a entalpía molar de disolución do NaOH?

Datos: Calor específico_(auga) $\approx$ Calor específico_(disolución) = 4,18 J/g·°C e densidade do auga = 1 g·mL⁻¹

5.1. Material: calorímetro con termómetro e axitador, balanza, vidro de reloxo, probeta, espátula.

Procedemento: nun calorímetro introducimos 500 mL de auga medidos cunha probeta; anotamos a temperatura inicial que marca o termómetro, T_1 . Nunha balanza pesamos 4 g de NaOH, introducímolos no calorímetro coa auga, péchase e removemos co axitador. Lemos no termómetro a temperatura máxima que acada, T_2 .

Neste caso o $\Delta T = T_2 - T_1 = 2^\circ\text{C}$.

5.2. A calor desprendida na reacción:

$$Q_{\text{reac}} = -(m_{\text{disolución}} \cdot C_e \cdot \Delta T + \text{equiv}_{\text{calorímetro}} \cdot C_e \cdot \Delta T)$$

Polo tanto a calor sería igual:

$$Q_{\text{reac}} = -[(500 \text{ mL} \cdot 1 \text{ g/mL} + 4 \text{ g}) \cdot 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C} \cdot 2^\circ\text{C} + (15 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C} \cdot 2^\circ\text{C})] = -4338,8 \text{ J}$$

O número de moles: $n_{\text{NaOH}} = 4 \text{ g NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0,1 \text{ mol NaOH}$ e polo tanto a entalpía de

$$\text{disolución: } \Delta H = \frac{Q}{n^\circ \text{ mol}} = \frac{-4338,8 \text{ J}}{0,1 \text{ mol}} = -43,38 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = -43,4 \text{ kJ/mol}$$