

CRITERIOS XERAIS DE CORRECCIÓN DO EXAME DE QUÍMICA

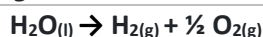
- As respostas deben axustarse ao enunciado da pregunta.
- Valorarase a coherencia, a cohesión, a corrección gramatical, léxica e ortográfica dos textos producidos, así coma a súa presentación. Naqueles exercicios nos que as preguntas propostas requiran da produción de textos por parte do alumnado, a valoración correspondente aos aspectos contemplados neste apartado b) non poderá ser inferior a un 10 por cento da cualificación da correspondente pregunta.
- Nas respostas ás cuestións, valorarase a utilización adecuada da linguaxe química, a claridade e orde lóxica na exposición dos conceptos, procesos, pasos a seguir e hipóteses.
- Terase en conta a capacidade de análise e relación.
- Unha cuestión teórica deberá razoarse. Non facelo anula a cuestión.
- Un erro grave de concepto anula o apartado correspondente, pola contra, unha solución errada pero cun razoamento correcto valorarase.
- As cuestións que esixen a solución dunha anterior cualificaranse independentemente do resultado da devandita cuestión. Non obstante, a segunda cuestión anularase cando a solución da primeira estea baseada nun erro grave de concepto ou na invención de resultados.
- A formulación incorrecta ou a igualación incorrecta dunha ecuación química nun apartado levará a que o referido apartado puntúe, como máximo, o 25% da nota do mesmo.
- Os erros nas unidades, ou ben o non poñelas, descontan un 25% da nota do apartado.
- Un erro no cálculo considérase leve e desconta un 10% da nota do apartado. Pero o apartado anularase, se o resultado carece de lóxica e o alumnado non fai unha discusión acerca da falsidade de dito resultado ou se o corrector non é capaz de ver de onde saíu dito resultado. Os erros de redondeo terán unha importancia secundaria, salvo nos casos nos que ditos erros leven aparellados erros conceptuais importantes, como por exemplo concentracións ou temperaturas absolutas negativas, graos de disociación maiores que 1, etc., neste caso, o apartado correspondente valorarase cun cero, salvo que se xustifique a inconsistencia do resultado.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$; Constante Faraday: $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$

PREGUNTA 1. DESTREZAS BÁSICAS DA QUÍMICA / REACCIÓNS QUÍMICAS (2,5 puntos)

Unha das posibles solucións para loitar contra o quecemento global, causado en gran medida pola emisión de CO_2 procedente da queima de combustíbeis fósiles, é substituír ditos combustíbeis por hidróxeno, dado que a súa combustión só produce auga. Sen embargo, o hidróxeno apenas existe libre na natureza e debe obterse mediante a electrólise da auga, empregando idealmente enerxía de fontes renovables co fin de evitar a emisión de CO_2 .

Reacción global da electrólise da auga.



1.1. Sabendo que para o proceso de electrólise da auga o valor da entalpía é $\Delta H_R^0 = 285 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ e o da entropía $\Delta S_R^0 = 163 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, analice razoadamente se a temperatura ambiente (25°C) o proceso será espontáneo e, en caso de non selo, determine a temperatura mínima a partir da cal a reacción se volve espontánea, indicando claramente o razoamento seguido. (0,5 puntos)

1.2. Sabendo que o potencial estándar E° da electrólise da auga $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ é $-1,23 \text{ V}$, deseñe unha pila (cela galvánica) que puidera proporcionar a enerxía necesaria para levar a cabo este proceso, escollendo para este fin os materiais e reactivos que considere necesarios de entre os que se indican a continuación. Pode ben describir o deseño da pila ou ben facer un debuxo da mesma indicando claramente os compoñentes. Escriba as semirreaccións implicadas, o sentido do fluxo dos electróns e a xustificación termodinámica do funcionamento da pila. (2,0 puntos)

Material: Dous vasos de precipitados, dous matraces aforados, unha lámpada, un voltímetro, un tubo de vidro en forma de U, pinzas de crocodilo, cable condutor, algodón, un funil cónico e unha bureta.

Reactivos: Placas de cobre e de manganeso, disolución de NaCl, disolución de sulfato de cobre(II), disolución de sulfato de manganeso(II), hexano e acetona.

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$

1.1. A enerxía libre de Gibbs dunha reacción vén dada pola expresión $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$, de modo que coñecendo a variación da entalpía da reacción e a variación da entropía da reacción, podemos calcular ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 = 285\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - (25+273)\text{K} \cdot 163 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \rightarrow \Delta G^0 = 236\,426 \text{ J/mol}$$

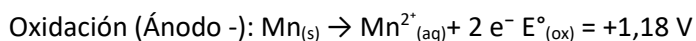
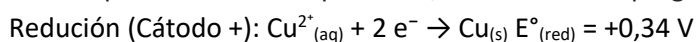
A enerxía libre de Gibbs positiva indica que a reacción non é espontánea a 25°C; xa o sabemos pois no texto fala de aplicarlle enerxía eléctrica para que se produza a reacción de electrólise.

Pero dado que o termo $-T \cdot \Delta S^0$ ten un valor negativo un incremento de temperatura contribuirá con signo negativo ao valor de ΔG^0 , e fará que o proceso se volva espontáneo: podemos calcular a temperatura a partir da cal será espontánea.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \Rightarrow 0 = 285\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - T \cdot 163 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \Rightarrow T = 1748,5 \text{ K}$$

A partir desta temperatura a reacción vólvese espontánea.

1.2. Para fabricar a pila e que esta funcione necesitamos que o potencial desta sexa positivo: tendo en conta o material do que se dispón e os datos de potencial, deberíamos empregar Cu no cátodo e Mn no ánodo:

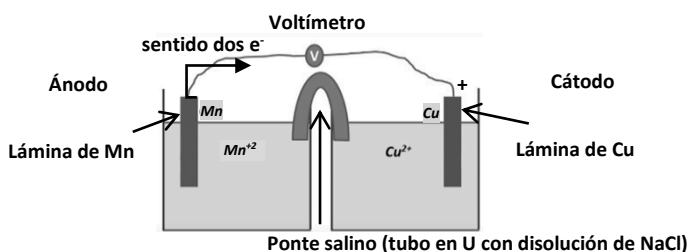


Dado que o valor de $E^\circ > 0$, e tendo en conta a relación entre a variación de enerxía libre de Gibbs e o potencial da reacción: $\Delta G^0 = -nFE^\circ$, o valor de $\Delta G^0 < 0$ e a reacción será espontánea.

Os electróns deprázanse dende o ánodo ata o cátodo.

Necesitamos dous vasos de precipitados onde colocaremos en cada un as placas de eléctrodos de Cu e Mn, somerxendo estes eléctrodos nas disolucións das súas respectivas sales, disolución de sulfato de cobre(II) e de sulfato de manganeso(II) respectivamente: as disolucións das sales conéctanse mediante o tubo en U no que situamos a disolución inerte de NaCl, tapando os extremos do tubo con algodón. Para formar o circuito externo únense os eléctrodos mediante as pinzas ao cable condutor no que se coloca un voltímetro/amperímetro para comprobar o potencial da pila.

Pode facerse un debuxo da pila indicando todos os compoñentes claramente.



Apartado 1.1. 0,5 puntos, **apartado 1.2.** 2 puntos

PREGUNTA 2. REACCIÓNS QUÍMICAS (2,5 puntos)

Nun vaso de precipitados mestúranse 10 mL dunha disolución acuosa de BaCl_2 0,1 M con 40 mL dunha disolución acuosa de Na_2SO_4 0,05 M, a 25 °C. Sabendo que a $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ e supoñendo que os volumes son aditivos:

2.1. Determine se poderá formarse precipitado de BaSO_4 no fondo do vaso de precipitados. (1 punto)

2.2. Calcule cal será a solubilidade, expresada en g/L, do BaSO_4 a 25 °C. (1 punto)

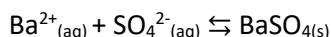
Responda un destes dous apartados 2.3 ou 2.4:

Se temos un equilibrio entre un sal sólido e os seus correspondentes ións en disolución, e engadimos un soluto soluble que contén un ión común:

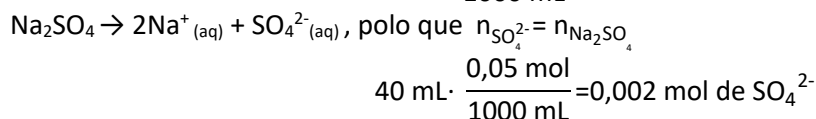
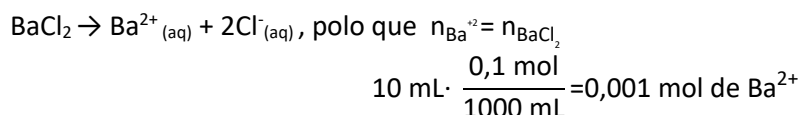
2.3. Discuta razoadamente como inflúe o efecto do ión común na solubilidade do sal. (0,5 puntos)

2.4. Discuta razoadamente como inflúe o efecto do ión común no produto de solubilidade do sal. (0,5 puntos)

2.1. O equilibrio que queremos estudar é a formación do precipitado de BaSO_4 :



Primeiro calculamos os moles de Ba^{2+} e SO_4^{2-} que haberá na disolución resultante logo de mesturar as disolucións acuosas de BaCl_2 (10 mL, 0,1 M) e Na_2SO_4 (40 mL, 0,05 M), sales que son solúbeis e atópanse totalmente dissociadas:

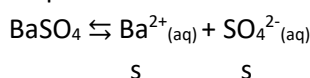


Ao mesturar as disolucións teremos un volume total de 50 mL, de modo que podemos calcular agora as concentracións de $[\text{Ba}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,001 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,02 \text{ M} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,002 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$$

O produto iónico correspondente a estas concentracións será: $Q_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,02 \cdot 0,04 = 8,0 \cdot 10^{-4}$, e como o seu valor é maior có $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $Q_s > K_s$, formarase o precipitado de BaSO_4 .

2.2. O BaSO_4 formado estaría en equilibrio na disolución cos seus ións Ba^{2+} e SO_4^{2-} logo de precipitar:



O produto de solubilidade ven dado pola expresión: $K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} = s \cdot s = s^2$

Despexando o valor de s:

$$s = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Como piden o resultado en g/L, e tendo en conta que o peso molecular do BaSO_4 é 233,4 g/mol.

$$s = 1,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 233,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

2.3. A solubilidade dun sal diminúe polo efecto do ión común, xa que o equilibrio se vai ver afectado o incrementarse a concentración dun dos ións do sal, facendo que se desprace dito equilibrio cara a formación do precipitado e, por tanto, diminuíndo a solubilidade.

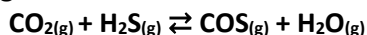
2.4. O produto de solubilidade dunha sal é unha constante de equilibrio, que non se ve afectado polo efecto de engadir un ión común, segue a ser o mesmo independentemente da composición do equilibrio na disolución.

Apartado 2.1. 1 punto, **apartado 2.2.** 1 punto, **apartado 2.3.** 0,5 puntos, **apartado 2.4.** 0,5 puntos.

PREGUNTA 3. REACCIÓNS QUÍMICAS / QUÍMICA ORGÁNICA (2,5 puntos)

Responda un destes dous apartados 3.1. ou 3.2:

3.1. Nun reactor de 30 L introdúcese 160 g de CO_2 e certa cantidade que se descoñece de H_2S . Cando se alcanza a temperatura de 500°C , establécese o seguinte equilibrio, sendo nese intre a presión total do sistema de 12 atm e formándose 120 g de COS:



3.1.1. Calcule os gramos de H_2S que se introduciron o inicio. (1 punto)

3.1.2. Determine o valor de K_c e de K_p . (1 punto)

3.1.3. Razoe a veracidade da seguinte afirmación: “A adición dun catalizador no equilibrio anterior favorecerá o incremento da cantidade de COS gasoso formado” (0,5 puntos)

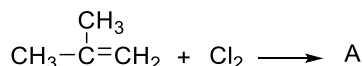
3.2. Responda os tres subapartados seguintes:

3.2.1. A velocidade da reacción en fase gas $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ é $0,052 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ cando a concentración inicial de $[\text{A}]_{\text{ini}} = 0,48 \text{ M}$. Sabendo que a reacción é de orde 1 respecto ó reactivo A e de orde cero respecto ó reactivo B, calcule o valor da constante de velocidade e indique como se modificaría a velocidade de reacción se duplicamos o volume do recipiente. (1 punto)

3.2.2. Dadas as seguintes parellas de compostos, escriba as fórmulas semidesenvolvidas para cada composto e indique o tipo de isomería que presentan entre si as especies de cada parella: (1 punto)

a) butanal e 2-metilpropanal b) 1-etoxipropano e pentan-1-ol

3.2.3. Complete a reacción proposta formulando e nomeando o produto obtido A, e indique de que tipo é a reacción: (0,5 puntos)



3.1.

3.1.1. Podemos escribir a seguinte táboa para o equilibrio tendo en conta os moles iniciais que se introducen de CO_2 e os de COS que se forman ó final:

	$\text{CO}_{2(g)}$	$+ \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons$	$\text{COS}_{(g)}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
n_o	$n_{\text{CO}_2} = \frac{160 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 3,64$	y	-	
$n_{\text{reaccionan}}$	-x	-x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$3,64 - 2 = 1,64$	y-2	$n_{\text{COS}} = \frac{120 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 2$	2

A partir da ecuación dos gases ideais $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$, tendo en conta as condicións do equilibrio, podemos calcular os moles totais no equilibrio desdexando;

$$n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{12 \text{ atm} \cdot 30 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (500 + 273) \text{ K}} = 5,68 \text{ moles totais}$$

Calculamos a cantidade de H_2S introducida:

$$n_T = 1,64 + (y - 2) + 2 + 2 = 5,68, \text{ desdexando; } y = 2,04 \text{ moles de } \text{H}_2\text{S} \text{ introducidos}$$

Pero como piden os gramos:

$$2,04 \text{ moles } \text{H}_2\text{S} \times \frac{34 \text{ g } \text{H}_2\text{S}}{1 \text{ mol}} = 69,36 \text{ g de } \text{H}_2\text{S}$$

3.1.2. Sabendo que o volume do reactor é de 30 L, podemos calcular as concentracións no equilibrio:

	$\text{CO}_{2(g)}$	$+ \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons$	$\text{COS}_{(g)}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
[equilibrio]	$\frac{1,64 \text{ moles}}{30 \text{ L}} = 0,055 \text{ M}$	$\frac{0,04 \text{ moles}}{30 \text{ L}} = 0,0013 \text{ M}$	$\frac{2 \text{ moles}}{30 \text{ L}} = 0,066 \text{ M}$	$\frac{2 \text{ moles}}{30 \text{ L}} = 0,066 \text{ M}$

Polo tanto

$$K_c = \frac{[H_2O] \cdot [COS]}{[CO_2] \cdot [H_2S]} = \frac{0,066 \cdot 0,066}{0,055 \cdot 0,0013} = 60,92$$

O valor de K_p pódese calcular a partir de K_c tendo en conta que: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n_{\text{gaseoso}}}$

Como $\Delta n_{\text{gaseoso}} = 2 - 2 = 0$ o valor $K_p = K_c$, $K_p = 60,92$

3.1.3. Os catalizadores son sustancias que producen variacións na velocidade de reacción, pero non inflúen na concentración nin de reactivos nin produtos, polo tanto a afirmación é falsa.

3.2.

3.2.1. Segundo o enunciado do problema a ecuación da velocidade será: $v = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^0$; $v = k \cdot [A]$

Despexando k e substituíndo $v = 0,052 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ cando a concentración inicial de $[A]_{\text{ini}} = 0,48 \text{ M}$:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{0,052 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,48 \text{ M}} = 0,108 \text{ s}^{-1}$$

O duplicar o volume do recipiente, a concentración das substancias que interveñen na reacción redúcese a metade, polo tanto a nova $[A]'$:

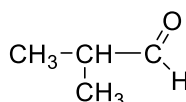
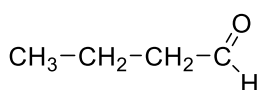
$$[A]' = \frac{[A]}{2}$$

E a nova velocidade será:

$$v' = k \cdot \frac{[A]}{2} = \frac{v}{2}$$

3.2.2. a) butanal

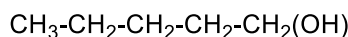
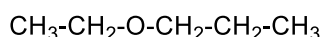
2-metilpropanal



Son isómeros de cadea, a estrutura da cadea é diferente.

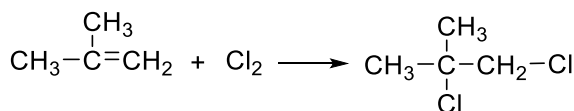
b) 1-etoxipropano

pentan-1-ol



Son isómeros de función, teñen grupos funcionais diferentes éter e alcohol.

3.2.3.



1,2-dicloro-2-metilpropano

É unha reacción de adición de cloro molecular ao dobre enlace do metilpropeno

Apartado 3.1.1. 1 punto, **apartado 3.1.2.** 1 punto, **apartado 3.1.3.** 0,5 puntos.

Apartado 3.2.1. 1 punto, **apartado 3.2.2.** 1 punto, **apartado 3.2.3.** 0,5 puntos.

PREGUNTA 4. REACCIÓNS QUÍMICAS / ENLACE QUÍMICO E ESTRUTURA DA MATERIA (2,5 puntos)

Responda un destes dous apartados 4.1. ou 4.2:

4.1. Unha disolución dun ácido débil HA de concentración 0,02 M ten unha constante de ionización $K_a = 3 \cdot 10^{-6}$:

4.1.1. Calcule as concentracións no equilibrio de todas as especies. (1 punto)

4.1.2. Determine o pH de dita disolución e a constante K_b da súa base conxugada. (1 punto)

4.1.3. Se temos un ácido HB cunha $K_a = 10^{-10}$, e o comparamos co ácido anterior HA, discuta razoadamente se poderíamos afirmar que A^- é unha base conxugada mais forte que B^- . (0,5 puntos)

4.2. Responda os tres subapartados seguintes:

4.2.1. Discuta razoadamente se a especie CO_2 é polar. (1 punto)

4.2.2. Dadas as especies CO_2 e carbono diamante asígnelles razoadamente os seguintes valores dos puntos de fusión; $-56,6^\circ C$ e $4027^\circ C$. (1 punto)

4.2.3. Dados os elementos con números atómicos 11 e 16, razoe cal ten maior radio atómico. (0,5 puntos)

4.1.

4.1.1. O ácido HA establecerá o seguinte en equilibrio en disolución acuosa:

	HA (aq)	+ H ₂ O(l)	$\rightleftharpoons$ A ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
[concentración inicial]	0,02 M		-	-
[Reaccionan]	- x M		x M	x M
[concentración equilibrio]	0,02-x M		x M	x M

A constante K_a do ácido virá dada pola seguinte expresión:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x \cdot x}{(0,02 - x)} = 3,0 \cdot 10^{-6}$$

Como K_a é pequena, podemos desprezar a cantidade de HA que reacciona coa auga se a comparamos coa concentración total de HA, de modo que podemos facer a aproximación $0,02 - x \approx 0,02$ resolvendo a ecuación $x^2 = 0,02 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$

$$x = 2,45 \cdot 10^{-4}$$

Polo tanto: $[HA] = 0,02 - 2,45 \cdot 10^{-4} = 0,019$ M; $[A^-] = 2,45 \cdot 10^{-4}$ M; $[H_3O^+] = 2,45 \cdot 10^{-4}$ M

4.1.2. Sabemos que o pH da disolución é igual a $\Rightarrow$ $pH = -\log[H_3O^+] = -\log[2,45 \cdot 10^{-4}] = 3,6$

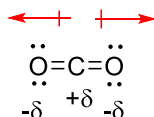
Para calcular a K_b da súa base conxugada sabemos que $K_a \cdot K_b = K_w$:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-6}} = 3,33 \cdot 10^{-9}$$

4.1.3. Segundo os valores das constantes de acidez HA ($K_a = 3,0 \cdot 10^{-6}$) é un ácido mais forte que HB ($K_a = 10^{-10}$), e sabemos que hai unha relación inversa entre a fortaleza dun ácido e a basicidade da súa base conxugada. Como neste caso HA é un ácido mais forte que HB, a súa base conxugada A^- será mais débil cá base conxugada B^- . Polo tanto non é certa esa afirmación.

4.2.

4.2.1. A molécula de CO_2 é lineal, con dous enlaces dobres C=O en direccións opostas. Sabemos que o oxíxeno é máis electronegativo có carbono e atraerá máis fortemente cara si o par de electróns do enlace, de modo que cada enlace C-O é polar. Porén, debido a xeometría lineal da molécula, os vectores do momento dipolar dos enlaces C-O anúlense, polo que a molécula é apolar ($\mu = 0$).



4.2.2. O CO₂ é unha especie formada por moléculas apolares, que en fases condensadas atópanse unidas mediante forzas intermoleculares de tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido (forzas de dispersión ou de London), de modo que para levar a cabo o cambio de estado e fundilo hai que vencer ditas forzas, as cales resultan ser pouco intensas.

O carbono diamante é unha sustancia covalente reticular onde os átomos se enlazan entre si mediante enlaces covalentes moi fortes, formando redes tridimensionais. Ao ser moi forte a unión entre os átomos nesa rede 3D, necesítase moito aporte de enerxía para separalos, polo que presentará un punto de fusión moi elevado.

Punto de fusión do CO₂ sería -56,6°C e o do carbono diamante 4027°C.

4.2.3. Os elementos dados son Na e S, e están no mesmo período, no 3, e sabemos que ó desprazarnos cara a dereita nun período o raio atómico diminúe: este feito é debido a que os sucesivos electróns que se incorporan entran na mesma capa electrónica, o que non contribúe excesivamente ó aumento do tamaño, mentres que a carga positiva do núcleo aumenta, e polo tanto a forza de atracción que exerce a carga nuclear sobre os electróns externos é maior, facendo que se aproximen ó núcleo e o tamaño sexa menor. Polo tanto, o raio atómico do sodio resulta ser maior có do xofre.

Apartado 4.1.1. 1 punto, **apartado 4.1.2.** 1 punto, **apartado 4.1.3.** 0,5 puntos.

Apartado 4.2.1. 1 punto, **apartado 4.2.2.** 1 punto, **apartado 4.2.3.** 0,5 puntos.