

O exame consta de **4 preguntas de 2,5 puntos**: as preguntas 1 e 2 de resposta única e as preguntas 3 e 4 con posibilidade de elección entre apartados.

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

O deserto de Atacama, entre o norte de Chile e sur de Perú, é un dos lugares da terra con maior diferenza térmica entre o día e a noite. A amplitude térmica diaria pode chegar a acadar até os 40 °C. En lugares inhóspitos como este, e en situacións de emerxencia, é vital ter sistemas de emerxencia que non dependan da electricidade ou combustibles fósiles, e que permitan xerar calor ou proporcionar frío de forma rápida e sinxela.



É vostede guía dun grupo de xeólogos da *National Geographic* que vai explorar o deserto de Atacama. Deseñe un kit de emerxencia que inclúa paquetes de frío e calor instantáneos. Estes paquetes funcionan mesturando unha sal con auga nunha bolsa pechada: o sal está contido nunha cápsula situada no interior da bolsa que contén a auga. Esta cápsula pode romperse cunha lixeira presión, de modo que o sal mestúrase co auga, cambiando a súa temperatura. Para construír o kit dispón de dúas sales, nitrato de amonio (NH_4NO_3) e cloruro de calcio (CaCl_2).

Os paquetes do kit deben cumprir as seguintes especificacións:

- Cada paquete debe ser capaz de cambiar a temperatura de 500 mL de auga en 20°C.
- O paquete de frío debe arrefriar a auga de 25°C a 5°C.
- O paquete de calor debe elevar a temperatura da auga de 25°C a 45°C.

Datos: Densidade da auga 1g/mL; Calor específico da auga = 4,18 J/g·°C; Entalpía molar de disolución do NH_4NO_3 = 25,69 kJ/mol; Entalpía molar de disolución do CaCl_2 = -82,8 kJ/mol

- 1.1. Explique que sal escollería para fabricar a bolsa de frío e cal para a de calor. (0,5 puntos)
- 1.2. Calcule a cantidade de calor necesaria para cambiar a temperatura dos 500 mL nos 20°C que se indica no enunciado. (0,5 puntos)
- 1.3. Calcule a masa necesaria de cada un das sales para o cambio de temperatura indicado. (0,5 puntos)
- 1.4. Debuxe un esquema de como construíría un aparato sinxelo para comprobar, de forma aproximada, que os seus cálculos son correctos, describindo o procedemento para a comprobación. Material dispoñible: bote de marmelada grande con tapa metálica, tapón de cortiza do mesmo tamaño cá tapa metálica, termómetro, un rolo de espuma de polistireno (bo illante térmico), cinta adhesiva. (1,0 punto)

1.1. Elección das sales:

Para decidir que sal empregar en cada paquete, debemos considerar a entalpía molar de disolución de cada sal:

- Nitrato de amonio NH_4NO_3 : Entalpía molar de disolución = 25,69 kJ/mol, o signo do valor da entalpía indica que a súa disolución é un proceso endotérmico, o que significa que absorbe calor do entorno e arrefriará a auga.
- Cloruro de calcio CaCl_2 : Entalpía molar de disolución = -82,8 kJ/mol, o signo do valor da entalpía indica que a súa disolución é un proceso exotérmico, o que significa que libera calor ó entorno e quentará a auga.

Polo tanto:

- Paquete de frío: empregárase nitrato de amonio porque arrefría a auga o disolveuse.
- Paquete de calor: empregárase cloruro de calcio porque quenta a auga o disolveuse.

1.2. A calor necesaria para cambiar a temperatura da auga calcúlase empregando a fórmula:

$$[q = m \cdot c \cdot \Delta T]$$

Onde:

- q é a cantidade de calor (en Joules, J)
- m é a masa da auga (en gramos, g)
- c é o calor específico da auga (4,18 J/g°C)
- ΔT é o cambio de temperatura (en °C)

Para 500 mL de auga (que equivale a 500 g, xa que a densidade da auga é aproximadamente 1 g/mL):

Paquete de frío:

$$\Delta T = 5^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = -20^\circ\text{C}$$

$$Q = 500\text{g} \times 4,18\text{J/g}^\circ\text{C} \times (-20^\circ\text{C}) = -41800\text{J}$$

A auga cede 41800 J ao NH_4NO_3 que os absorbe ao disolveuse nela.

Paquete de calor:

$$\Delta T = 45^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 20^\circ\text{C}$$

$$q = 500\text{g} \times 4,18\text{J/g}^\circ\text{C} \times 20^\circ\text{C} = 41800\text{J}$$

A auga absorbe os 41800 J que lle cede o CaCl_2 ao disolveuse nela.

1.3. Para determinar a masa de cada sal necesaria, empregaremos a entalpía da disolución das sales.

Nitrato de amonio (NH_4NO_3):

$$41800\text{ J} \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}} \cdot \frac{1\text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{25,69\text{ kJ}} \cdot \frac{80,04\text{ g NH}_4\text{NO}_3}{1\text{ mol NH}_4\text{NO}_3} = 130,23\text{ g NH}_4\text{NO}_3$$

Cloruro de calcio (CaCl_2):

$$-41800\text{ J} \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}} \cdot \frac{1\text{ mol CaCl}_2}{-82,8\text{ kJ}} \cdot \frac{110,98\text{ g CaCl}_2}{1\text{ mol CaCl}_2} = 56,03\text{ g CaCl}_2$$

1.4. Deseño dun aparato sinxelo para comprobar os cálculos:

Tome o bote de marmelada baleiro e rodéoo dunha capa de polistireno, suxeitando coa cinta adhesiva. Tome a tapa de cortizo, faga un burato do tamaño xusto para que pase o termómetro.

Procedemento:

Preparación do experimento:

- Encher cada vaso de precipitados con 500 mL de auga destilada a 25°C e comprobar a temperatura co termómetro.
- Pesar 130,23 g de nitrato de amonio e engadilos rapidamente a auga, tapar o bote co tapón, remexer ata a disolución da sal e anotar a temperatura final co termómetro, unha vez estabilizada a temperatura.
- Repetir o mesmo procedemento coas cantidades e condicións esixidas para o paquete de calor.

Este procedemento permitirá verificar experimentalmente se as cantidades calculadas de nitrato de amonio e cloruro de calcio son correctas para lograr os cambios de temperatura desexados en 500 mL de auga.

PREGUNTA 2. REACCIÓN QUÍMICAS (2,5 puntos)

Responda estes dous apartados:

2.1. A partir da teoría ácido-base de Brönsted-Lowry, xustifique se as seguintes especies químicas se comportan como ácidos ou como bases, e indique cal é o ácido ou base conxugada para cada unha: CN^- e NH_4^+ . (0,5 puntos)

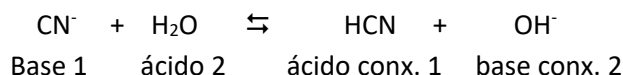
2.2. Unha disolución acuosa 0,025 M de ácido propanoico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, ten un pH de 3,24. Calcule:

2.2.1. A constante de acidez do ácido propanoico. (1,0 punto)

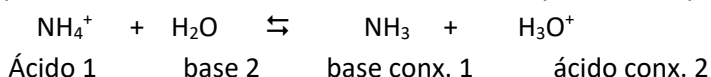
2.2.2. O grao de disociación do ácido e a constante K_b da súa base conxugada. (1,0 punto)

2.1. Segundo a teoría de Brönsted-Lowry, un ácido é unha especie capaz de ceder H^+ e unha base unha especie capaz de captar H^+ .

O ión cianuro CN^- compórtase como unha base en medio acuoso, xa que acepta un protón da auga.

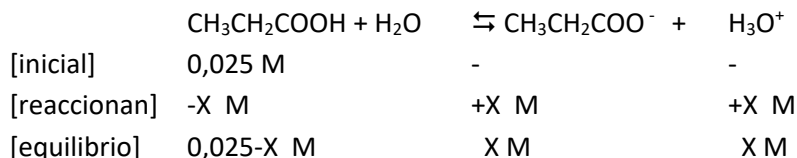


O ión amonio NH_4^+ compórtase como un ácido en medio acuoso, xa que cede un protón á auga.



2.2.

2.2.1. O equilibrio de disociación do ácido propanoico é o seguinte:



Sabemos que o pH da disolución é igual a $\Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,24$

Polo tanto, despegando: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-3,24} = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Agora podemos saber o valor das concentracións das outras especies:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}} = (0,025 - 5,75 \cdot 10^{-4}) = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}} = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

E calculamos o valor da constante do ácido:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{(5,75 \cdot 10^{-4}) \cdot (5,75 \cdot 10^{-4})}{(0,025 - 5,75 \cdot 10^{-4})} = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

2.2.2. O grao de disociación do ácido propanoico, α , é o cociente entre a cantidade de sustancia que se disociou respecto o que había inicialmente:

$$\alpha = \frac{X}{C_{\text{ini}}}$$

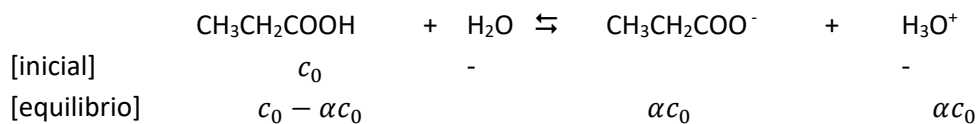
Substituíndo os datos do problema:

$$\alpha = \frac{X}{C_{\text{ini}}} = \frac{5,75 \cdot 10^{-4}}{0,025} = 0,023$$

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

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,35 \cdot 10^{-5}} = 7,40 \cdot 10^{-10}$$

Outra posibilidade a hora de calcular a constante de acidez e o grao de disociación sería:



$$c_0 = 0,025 \text{ M}$$

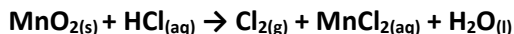
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,24} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \alpha \cdot c_0$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{5,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{0,025 \text{ M}} \rightarrow \alpha = 0,023$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(\alpha c_0)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} = \frac{0,023^2 \cdot 0,025}{1-0,023} \rightarrow K_a = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

PREGUNTA 3. ENLACE QUÍMICO E ESTRUTURA DA MATERIA / REACCIÓNS QUÍMICAS (2,5 puntos)

3.1. O cloro pode obterse no laboratorio segundo a seguinte reacción:



3.1.1. Axuste a ecuación iónica polo método ión-electrón e escriba a ecuación molecular completa. (1,0 punto)

3.1.2. Calcule o volume de disolución de HCl do 36% de riqueza e densidade 1.19 g/mL, que reaccionan con MnO₂ en exceso, necesarios para obter 100 L de cloro medidos a 25°C e 1 atm de presión. (1,0 punto)

3.2. Responda un destes dous apartados:

3.2.1. Xustifique razoadamente o tipo de enlace que presentan as especies MnCl₂ e Cl₂. (0,5 puntos)

3.2.2. Discuta razoadamente por que o Cl₂ ten un punto de ebulición de -34.05 °C e a H₂O de 100 °C. (0,5 puntos)

3.1.

3.1.1. O manganeso redúcese de Mn⁴⁺ a Mn²⁺ e o cloruro oxídase cloro. As semirreaccións correspondentes son:



3.1.2. Calculamos os moles de cloro obtidos, a partir da ecuación dos gases ideais: $P_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$

$$n_t = \frac{P_t \cdot V}{R \cdot T} = \frac{100 \text{ L} \times 1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K}} = 4,09 \text{ moles de Cl}_2$$

Tendo en conta a estequiometría da reacción, o volume de disolución da botella de HCl necesario sería:

$$4,09 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{36 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,19 \text{ g disolución}} = 1393 \text{ mL} = 1,39 \text{ L de disolución (HCl)}$$

3.2.

3.2.1. O MnCl₂, cloruro de manganeso, é un composto que presenta enlace iónico, ao estar formado por un metal e un non metal que teñen elevada diferenza de electronegatividade, con transferencia de electróns do metal (Mn) ao non metal (Cl). O Cl₂ é unha especie molecular, molécula diatómica formada por dous átomos non metálicos entres os cales se establece un enlace covalente por compartición de electróns.

3.2.2. O cloro é unha especie molecular constituída por moléculas diatómicas con carácter apolar, de modo que a única interacción entre ditas moléculas en fases condensadas son as forzas de dispersión de London. Estas forzas prodúcense como consecuencia da aparición de momentos dipolares instantáneos dentro de cada molécula, que provocan dipolos inducidos nas moléculas veciñas, coa conseguinte aparición de forzas de atracción dipolo instantáneo-dipolo inducido. No caso da auga, as interaccións intermoleculares que se establecen entre as moléculas en fases condensadas son interaccións de London e a maiores enlaces de hidróxeno, este último é un tipo especial de interacción electrostática dipolo-dipolo especialmente intensa que ten lugar entre un átomo de hidróxeno que forma un enlace covalente moi polarizado e un átomo de pequeno tamaño e moi electronegativo, como F, O ou N. Polo tanto, as forzas intermoleculares son maiores no caso de auga, e por iso o punto de ebulición é maior.

PREGUNTA 4. REACCIÓN QUÍMICAS (2,5 puntos)

4.1. Para o seguinte sistema en equilibrio: $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$ $\Delta H^\circ < 0$. Discuta razoadamente a veracidade dun destes dous apartados:

4.1.1. O valor de K_c coincide co valor de K_p . (0,5 puntos)

4.1.2. Cando se aumenta a temperatura favorécese a formación de cloro. (0,5 puntos)

4.2. A reacción en fase gas $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C}$ é unha reacción elemental, de orde dous respecto de A e un respecto de B. Responda estes dous apartados:

4.2.1. Formule a expresión da ecuación da velocidade e indique as unidades da constante da velocidade. (1,0 punto)

4.2.2. Xustifique como afecta a velocidade da reacción un aumento da temperatura a volume constante. (1,0 punto)

4.1.

4.1.1. A expresión que relaciona K_p e K_c é, $K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{\text{gasosos}}}$. Tendo en conta neste caso que $\Delta n_{\text{gasosos}} = (2+2) - (4+1) = -1$, polo que $K_p = K_c(RT)^{-1}$. Polo tanto, a afirmación é falsa.

4.1.2. Segundo o principio de Le Chatelier sabemos que cando nun sistema en equilibrio se produce unha modificación das variables que o determinan (concentración, presión, temperatura) o sistema desprázase no sentido de contrarrestar dito cambio. Se incrementamos a temperatura, dado que a reacción é exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$), o sistema desprazarase cara o sentido en que se absorba calor, neste caso cara a esquerda, cara os reactivos, polo que tenderá a reducirse a cantidade de cloro no equilibrio. Polo tanto, a afirmación é falsa.

4.2

4.2.1. A expresión da ecuación da velocidade é:

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$$

As unidades da constante de velocidade son:

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2[\text{B}]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

4.2.2. A ecuación de Arrhenius relaciona a constante de velocidade coa Temperatura:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Onde

A: constante de proporcionalidade característica da reacción

E_a : Enerxía de activación

R: constante dos gases ideais

T: temperatura

Polo tanto, un aumento da temperatura a volume constante, leva consigo un incremento no valor da K, constante de velocidade, e isto implica un aumento na velocidade de reacción.