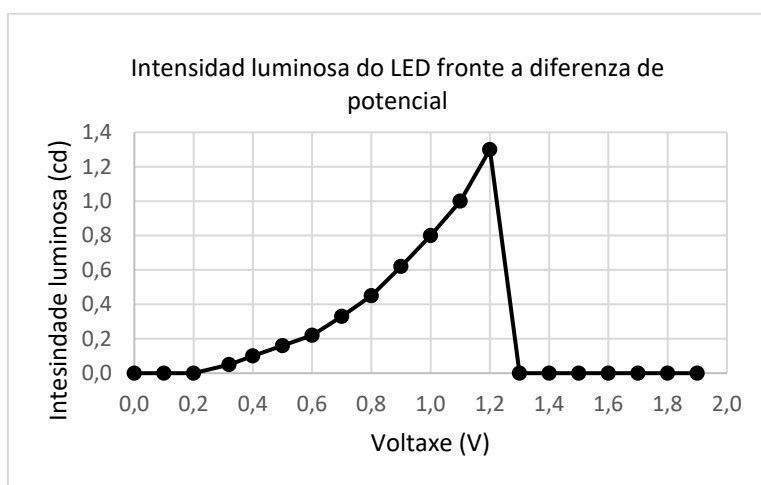


O exame consta de 4 preguntas de 2,5 puntos: as preguntas 1 e 2 de resposta única e as preguntas 3 e 4 con posibilidade de elección entre apartados.

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

Un LED é un díodo que emite luz cando se somete a unha diferenza de potencial (voltage) mínima que se coñece coma tensión limiar. Por outro lado, cando se supera unha determinada voltage o díodo fúndese polo efecto joule. A gráfica amosa a intensidade de luz emitida por un díodo en función da voltage que se lle aplica.



O obxectivo desta actividade é deseñar unha pila galvánica que faga funcionar o LED; para dito fin dispón dos seguintes reactivos: Unha lámina de cobre, unha lámina de cinc, unha lámina de magnesio; disolucións de sulfato de cobre, sulfato de cinc, sulfato de magnesio e de ioduro de potasio.

1.1. Elixo os eléctrodos para a pila, indicando a reacción final e as semirreaccións implicadas. Xustifique a súa elección. (1,0 punto)

1.2. Realice un esquema da pila, indicando todos os materiais e reactivos necesarios para a mesma. O esquema debe incluír o sentido del fluxo dos electróns. (1,0 punto)

1.3. ¿Que lle sucederá a masa do cátodo: aumentará ou diminuirá co paso do tempo? Xustifique a súa resposta. (0,5 puntos)

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$

1.1. Para facer funcionar o LED debe montarse unha cela galvánica ou pila, cuxo voltage ou forza electromotriz estea o mais próximo posible a 1.2 V, pero sen superar este valor, xa que de facelo a pila fundiríase. Tendo en conta os reactivos dos que se dispón, poden combinarse e construírse tres posibles pilas para as que se poden calcular os seus potenciais estándar, e comprobar cal é a que mellor se axusta os requirimentos de LED.

A voltage ou forza electromotriz da pila sería: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$

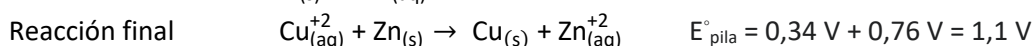
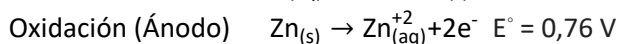
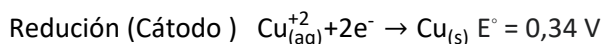
1ª posibilidade: $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ_{\text{pila}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,1 \text{ V}$

2ª posibilidade: $\text{Mg}_{(s)} \mid \text{Mg}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ_{\text{pila}} = 0,34 \text{ V} - (-2,37) \text{ V} = 2,71 \text{ V}$

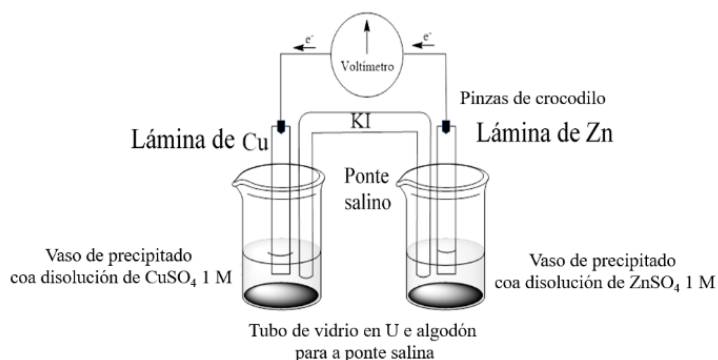
3ª posibilidade: $\text{Mg}_{(s)} \mid \text{Mg}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Zn}_{(s)}$ $E^\circ_{\text{pila}} = -0,76 \text{ V} - (-2,37) \text{ V} = 1,61 \text{ V}$

Polo tanto, a pila debe ser a primeira, porque ten un potencial moi próximo á voltaxe de máxima emisión, xa que as outras dúas exceden a voltaxe de 1,2 V, que fundiría o LED.

As semirreaccións implicadas polo tanto, e a reacción final sería:



1.2.



1.3. No cátodo o irse depositando o Cu que proven da redución do Cu^{+2} , vai ir aumentando a masa.

PREGUNTA 2. REACCIÓNS QUÍMICAS (2,5 PUNTOS)

Responda estes tres apartados:

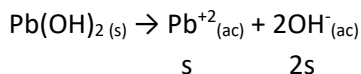
Sabendo que a 25°C o produto de solubilidade do $\text{Pb}(\text{OH})_2$ é $2,8 \cdot 10^{-16}$:

2.1. Calcule a solubilidade do $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en g/L. (1,0 punto)

2.2. Determine o valor do pH da devandita disolución. (0,5 puntos)

2.3. Calcule cal será a solubilidade do hidróxido de chumbo(II), en moles/L, nunha disolución acuosa 1,0 M de cloruro de chumbo(II) totalmente dissociado. (1,0 punto)

2.1. O hidróxido de chumbo(II) estará en equilibrio cos seus ións:



O produto de solubilidade virá dado pola expresión:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 2,8 \cdot 10^{-16}$$

Despegando o valor de s:

$$s = \sqrt[3]{\frac{2,8 \cdot 10^{-16}}{4}} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Como piden o resultado en g/L, e tendo en conta que o peso molecular do $\text{Pb}(\text{OH})_2$ é 241 g/mol :

$$4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \times 241 \text{ g/mol} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$$

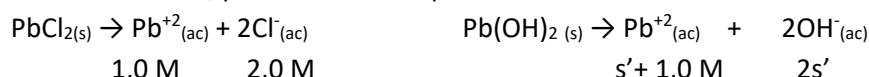
2.2. Para calcular o pH da disolución sabemos que a $[\text{OH}^-]$ é igual a $2s$:

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2 \cdot 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(8,2 \cdot 10^{-6}) = 5,1$$

$$\text{pH} = 14 - 5,1 = 8,9$$

2.3. Nunha disolución acuosa de PbCl_2 totalmente disociada, a concentración de ións Pb^{+2} será a suma da concentración dos ións chumbo procedentes da disociación do PbCl_2 (que está totalmente disociado) e dos ións chumbo procedentes do $\text{Pb}(\text{OH})_2$ disolto. Se chamamos s' á solubilidade do $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nestas condicións, podemos razoara que:



O produto de solubilidade agora virá dado pola expresión:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (s' + 1,0) \cdot (2s')^2 = 2,8 \cdot 10^{-16}$$

Tendo en conta que s' é desprezable fronte a 1,0:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4,0 \cdot s'^2 = 2,8 \cdot 10^{-16}$$

$$s' = \sqrt{\frac{2,8 \cdot 10^{-16}}{4,0}} = 8,37 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

PREGUNTA 3. ENLACE QUÍMICO E ESTRUTURA DA MATERIA (2,5 PUNTOS)

3.1. Discuta razoadamente cal terá menor raio iónico: F^- ou N^{3-} . (0,5 puntos)

3.2. Indique razoadamente cal das seguintes configuracións electrónicas corresponde a un átomo en estado fundamental, cal a un átomo excitado e cal non é posible: $1s^2 2s^1 2p^1$, $1s^2 2s^2 2p^3$ e $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 3d^{12}$. (1,0 punto)

3.3. Responda un destes dous apartados:

3.3.1. Para o ión NH_4^+ escriba a estrutura de Lewis e discuta razoadamente cal será a xeometría electrónica e molecular segundo a teoría de repulsión dos pares electrónicos da capa de valencia (TRPECV). (1,0 punto)

3.3.2. Explique razoadamente que orbitais híbridos empregará o átomo central de silicio na molécula de SiH_4 , para formar os enlaces correspondentes, sabendo que a súa xeometría electrónica é tetraédrica. (1,0 punto)

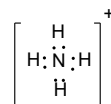
3.1. Os ións F^- e N^{3-} son isoelectrónicos, é dicir, teñen o mesmo número de electróns na súa cortiza, difiren só na carga do núcleo, e sabemos que canto maior sexa a carga nuclear, máis atraída estará a nube electrónica e menor será o radio. Ambos ións teñen a configuración electrónica do Ne, pero o F^- ten de número atómico $Z=9$ e o N^{3-} $Z=7$, de modo que o F^- terá un menor raio porque ten unha carga nuclear maior que o N^{3-} .

3.2. No estado fundamental do átomo, os electróns disporanse de modo que a enerxía total (é dicir, do conxunto de todos eles) sexa mínima. Deste modo, os electróns vanse colocando nos orbitais en orde de enerxía crecente destes, primeiro enchen os orbitais de n mais baixo e, dentro dos do mesmo n , os de l mais baixo.

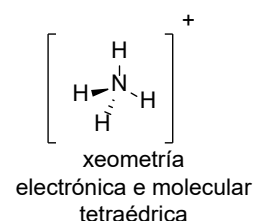
Tendo en conta isto; $1s^2 2s^1 2p^1$ resulta ser un estado excitado; $1s^2 2s^2 2p^3$ é un estado fundamental; e $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^{12}$ unha configuración electrónica imposible.

3.3.

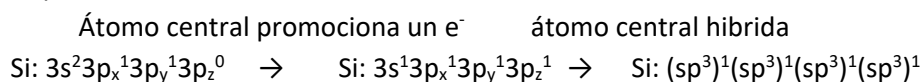
3.3.1. A estrutura de Lewis do ión amonio é a seguinte:



A TRPECV indica que a xeometría dunha especie química é aquela que permita minimizar as repulsións dos pares de electróns (enlazantes e non enlazantes) da capa de valencia do átomo central, orientándose no espazo de tal modo que a súa separación sexa máxima e a repulsión mínima. Segundo a TRPECV a molécula ten 4 grupos de electróns arredor do átomo central de N, destes catro grupos de electróns os catro grupos son de enlace, polo que a xeometría electrónica e molecular son tetraédricas.



3.3.2. A molécula de Si_4 ten xeometría electrónica tetraédrica, polo que os ángulos I-Si-I da molécula son de $109,5^\circ$. Fixándonos na configuración electrónica do silicio Si ($Z=14$): $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$, vemos que precisa da promoción dun electrón do orbital s a un orbital p baleiro, para ter así catro electróns desapareados.



Para xustificar a formación dos catro enlaces e ese ángulo de $109,5^\circ$ debemos recorrer ó emprego de **híbridos sp^3** no átomo de silicio, que se forman pola combinación lineal do orbital de valencia $3s$ e de tres orbitais $3p$. Esta hibridación dá lugar a 4 **orbitais híbridos sp^3** equivalentes formando entre si un ángulo de $109,5^\circ$.

PREGUNTA 4. QUÍMICA ORGÁNICA / REACCIÓNS QUÍMICAS (2,5 PUNTOS)

4.1. Nomee os seguintes compostos orgánicos e identifique o grupo funcional presente en cada un deles: (1,0 punto)

(1) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (2) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-COOH}$ (3) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (4) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CHO}$

4.2. Escriba a reacción que ten lugar entre os compostos (2) e (3), nomeando o produto obtido e indicando que tipo de reacción é a que se leva a cabo. (0,5 puntos)

4.3. Responda un destes dous apartados:

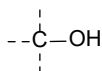
4.3.1. Discuta razoadamente que compostos do apartado 4.1. presentan isomería óptica ou isomería xeométrica. (1,0 punto)

4.3.2. Dadas dúas disolucións da mesma concentración inicial, unha de ácido clorhídrico e outra de ácido acético cuxa $K_a = 1,79 \cdot 10^{-5}$, discuta razoadamente cal delas terá un pH menor. (1,0 punto)

4.1. (1) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$: propanona
Grupo funcional: **cetona**



(3) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$: propan-2-ol, 2-propanol
Grupo funcional: **alcohol**



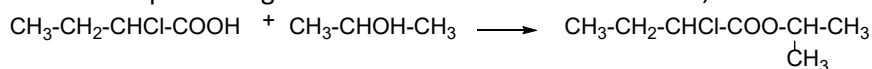
(2) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-COOH}$: ácido 2-clorobutanoico
Grupo funcional: **ácido carboxílico**



(4) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CHO}$: 2-pental; pent-2-enal
Grupo funcional: **aldehido**



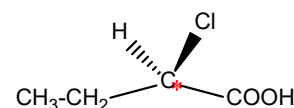
4.2. A reacción que ten lugar é unha reacción de condensación, en concreto unha esterificación:



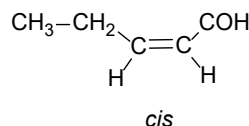
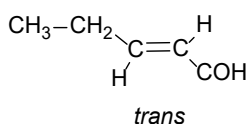
2-clorobutanoato de isopropilo

4.3.

4.3.1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-COOH}$: ácido 2-clorobutanoico. Na molécula hai un carbono asimétrico ou quiral (*) (carbono unido a catro substituíntes todos diferentes), que fai que sexa unha molécula quiral e que non se poda superpoñer coa súa imaxe especular, polo tanto a molécula presenta isomería óptica.



$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CHO}$: 2-pental; pent-2-enal ten un dobre enlace, e os grupos unidos aos átomos de carbono que forman o dobre enlace son distintos, polo que pode existir en forma de dous isómeros, denominados *cis* e *trans*, que se diferencian na disposición dos seus átomos no espazo, sendo o isómero *cis* o que ten os átomos ou grupos atómicos iguais próximos espacialmente, e o *trans* afastados.



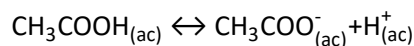
4.3.2.

Dado que o ácido clorhídrico é un ácido forte, estará completamente dissociado na disolución segundo a ecuación:



Polo que a concentración de $[\text{H}^+]$ será idéntica a concentración inicial do ácido.

Sen embargo, o ácido acético é un ácido feble, e a súa disociación dependerá do valor da constante de acidez.



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{ac})}][\text{H}^+_{(\text{ac})}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ac})}]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

É dicir, a concentración de $[H^+]$ será sempre menor cá inicial do ácido acético, e polo tanto menor cá da disolución de ácido clorhídrico.

Dado que: $pH = -\log[H^+]$, unha maior concentración de $[H^+]$ implica un menor valor de pH para esa disolución.

Polo discutido arriba:

