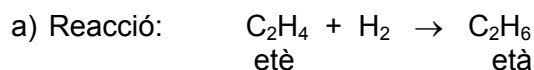


SÈRIE 4

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si una subpregunta necessita un resultat anterior, i aquest és erroni, cal valorar la resposta independentment del valor numèric, i tenir en compte el procediment de resolució (sempre que els valors emprats i/o els resultats no siguin absurds).

Un error en la formulació penalitza 0,5 punts en aquella subpregunta, com s'explicita en la pauta. En cap cas una subpregunta pot tenir una puntuació "negativa".

Pregunta 1

L'entalpia estàndard d'aquesta reacció es pot calcular a partir de les entalpies dels enllaços trencats (reactius) menys les entalpies dels enllaços formats (productes):

$$\Delta H^\circ = \sum n_r E_{\text{trencats}} - \sum n_p E_{\text{formats}} \quad \text{[0,3 p]}$$

En els reactius cal trencar:

- 1 enllaç C=C
- 4 enllaços C-H
- 1 enllaç H-H

En els productes cal formar:

- 1 enllaç C-C
- 6 enllaços C-H

[0,4 p]

$$\Delta H^\circ = [(4 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C=C}} + 1 E_{\text{H-H}})] - [(6 E_{\text{C-H}}) + (1 E_{\text{C-C}})]$$

$$\Delta H^\circ = [(4 \times 413) + (1 \times 614) + (1 \times 436)] - [(6 \times 413) + (1 \times 348)] = -124 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ó } -124 \text{ kJ}) \quad \text{[0,3 p]}$$

Pregunta 1

- b) El signe de la **variació d'entropia serà negativa**, ja que el desordre en els productes és inferior al dels reactius, degut a que el nombre de molècules de gas és menor en els productes (1 molècula) que en els reactius (2 molècules).

$$\uparrow \text{ molècules de gasos} \Rightarrow \uparrow \text{ desordre} \Rightarrow S^\circ \uparrow$$

$$S^\circ(\text{productes}) < S^\circ(\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{productes}) - S^\circ(\text{reactius}) < 0$$

$$\Delta S^\circ < 0$$

[0,5 p]

Per determinar l'espontaneïtat d'una reacció, a p i T constant, es mesura la variació d'energia lliure (ΔG°), que es calcula:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{Si } \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \text{reacció espontània} \quad [0,1 \text{ p}]$$

En la reacció d'hidrogenació de l'etè per formar età tenim:

$$\Delta H^\circ < 0$$

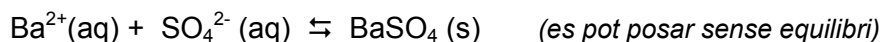
$$\Delta S^\circ < 0$$

En l'equació $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, el primer terme (ΔH°) és negatiu i el segon ($-T\Delta S^\circ$) és positiu, ja que la temperatura en Kelvin sempre és positiva. Perquè la variació d'energia lliure sigui negativa (**reacció espontània**) cal que el segon terme sigui petit i, per tant, la **temperatura ha de ser baixa**.

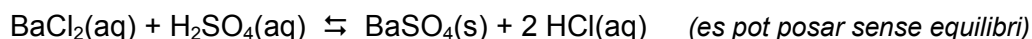
[0,2 p]

Pregunta 2

- a) Reacció de precipitació del BaSO₄ (opcionalment la reacció de solubilitat del BaSO₄):



ó



El producte de solubilitat del sulfat de bari es pot escriure com:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{[0,2 p]}$$

Perquè una sal precipiti cal que el valor Q (amb les concentracions inicials) sigui superior a la K_{ps}:

$$Q > K_{ps} \quad \text{[0,2 p]}$$

Calculem les concentracions inicials en barrejar les dues solucions, tenint en compte que per cada mol de H₂SO₄ tenim un mol de SO₄²⁻, i per cada mol de BaCl₂ tenim un mol de Ba²⁺. Suposem els volums additius.

$$[\text{Ba}^{2+}] = (160 \text{ mL} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mols/L}) / (160 + 40) \text{ ml} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (40 \text{ ml} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mols/L}) / (160 + 40) \text{ ml} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{[0,2 p]}$$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_o \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_o = (4 \cdot 10^{-3}) \cdot (2 \cdot 10^{-4}) = 8,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{[0,2 p]}$$

$$Q > K_{ps} \Rightarrow \text{Per tant, es formarà precipitat de sulfat de bari} \quad \text{[0,2 p]}$$

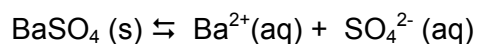
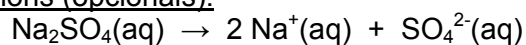
Pregunta 2

b) Separem, per filtració, i obtenim:

- un sòlid blanc: sulfat de bari, i
- un líquid incolor: solució aquosa saturada de sulfat de bari.

Si a la solució aquosa saturada de sulfat de bari li afegim una mica d'una solució aquosa concentrada de sulfat de sodi ens **apareixerà un precipitat blanc de sulfat de bari**, ja que estem afegint ions sulfat que desplacen la reacció de l'equilibri de solubilitat del BaSO₄ cap a la esquerra, és a dir cap a la formació del sòlid (per efecte de l'ió comú):

Reaccions (opcionals):



[0,6 p]

Si a la solució aquosa saturada de sulfat de bari li afegim una mica d'aigua destil·lada estem diluint la concentració de tots els ions; la solució deixarà d'estar saturada i **no ens apareixerà cap precipitat**.

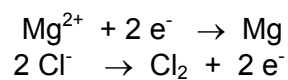
[0,4 p]

Pregunta 3

a) **Formulació:** MgCl_2 (clorur de magnesi) **[- 0,5 p si no formula bé]**

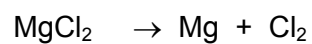
- *No és obligatori formular el clorur de magnesi però si es formula malament es penalitza 0,5 p.*

Semireaccions en l'electròlisi de MgCl_2 fos:



[0,4 p]

Reacció global del procés: sumem les dues semireaccions



(també és correcte: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$)

[0,2 p]

Nom i polaritat:

Càtode: polaritat negativa (-)

Ànode: polaritat positiva (+)

[0,4 p]

Pregunta 3

- b) El procés d'obtenció de magnesi cal fer-ho en una cel·la electrolítica i no en una cel·la galvànica (pila) perquè la reacció redox no és espontània. [0,2 p]

Justificació:

[0,2 p]

Raonament 1

El potencial de la substància que s'ha de reduir és més petit que la substància que s'ha d'oxidar: $E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) < E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$

Raonament 2

Calculem el potencial de pila de la reacció redox que volem fer: si surt negatiu NO es pot dur a terme en una pila (i sí en una cel·la electrolítica).

$$E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) - E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$E = (-2,38) - (+1,36) \Rightarrow E < 0 \Rightarrow \text{reacció redox no espontània}$$

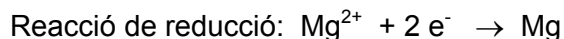
Dades per calcular el temps del procés electrolític:

$$I = 5 \text{ A} = 5 \text{ C / s}$$

$$m(\text{Mg}) = 100 \text{ g}$$

$$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g / mol}$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C / mol}$$



$$100 \text{ g Mg} \times (1 \text{ mol Mg} / 24,3 \text{ g Mg}) \times (2 \text{ mols e}^- / 1 \text{ mol Mg}) \times$$

$$\times (9,65 \cdot 10^4 \text{ C} / 1 \text{ mol e}^-) \times (1 \text{ s} / 5 \text{ C}) \times (1 \text{ h} / 3600 \text{ s}) = 44,1 \text{ h}$$

Necessitem 44,1 hores per aconseguir 100 g de Mg

[0,6 p]

- *Es correcte si enlloc de plantejar el factor de conversió tot seguit, l'alumne fa els càlculs parcials (mols de Mg, mols d'electrons, coulombs) per obtenir finalment el temps en hores. Cal valorar els càlculs parcials fets.*

Pregunta 4

a) **Formulació: NaOH** (hidròxid de sodi) **[- 0,5 p si no formula bé]**

- *No és obligatori formular l'hidròxid de sodi, però si es formula malament es penalitzarà amb 0,5 p.*

Càlcul de la dilució:

$$250 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH diluïda} \times (0,400 \text{ mols NaOH} / 1 \text{ L NaOH diluïda}) \times \\ \times (1 \text{ L NaOH inicial} / 2,000 \text{ mol NaOH}) = 0,050 \text{ L NaOH inicial} = 50 \text{ mL NaOH}$$

Ens cal agafar 50 mL de la solució 2,000 M **[0,5 p]**

- *Es correcte si el càlcul el fan amb la fórmula: $V_i C_i = V_f C_f$
 $V_i \times 2,000 = 250 \times 0,400 \quad V_i = 50 \text{ mL}$*
- *Es correcte si calculen que cal diluir 5 vegades ($2,000 / 0,400 = 5$), i calculen el volum com: $250/5 = 50 \text{ mL}$*

Material

- pipeta aforada de 50 mL (amb pera) **[0,3 p]**
- matràs aforat de 250 mL **[0,2 p]**

Pregunta 4

b) **Material i reactius** per a dur a terme la valoració.

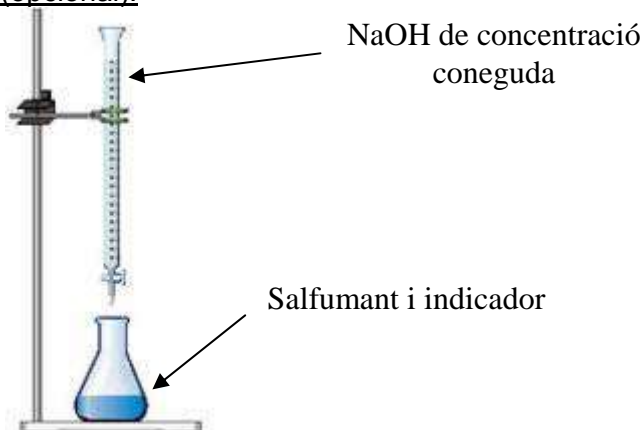
[0,4 p]

- ✓ Bureta amb un peu i pinça per subjectar-la.
- ✓ Pipeta aforada amb pera d'aspiració (de 5 mL)
- ✓ Erlenmeyer
- ✓ Solució aquosa de NaOH 0,400M
- ✓ Indicador àcid-base
- ✓ Salfumant (mostra a valorar)

Procediment per a dur a terme la valoració.

[0,6 p]

- ✓ S'omple la bureta amb la solució aquosa de NaOH 0,400 M, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
- ✓ S'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
- ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 5 mL de salfumant i els transvasem a l'erenmeyer. *Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'erenmeyer.*
- ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'erenmeyer.
- ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant contínuament l'erenmeyer, fins observar un canvi de color de la solució (per exemple d'incolore a rosat, si empren fenolftaleïna).
- ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH.

Dibuix (opcional):

Pregunta 5

a) Formulació:

NH₃ (amoníac)

[- 0,5 p si no formulen bé]

HBr (bromur d'hidrogen)

[- 0,5 p si no formulen bé]

- Les fórmules són necessàries per a calcular les masses moleculars.

La llei de Graham sobre la difusió dels gasos ideals ens diu que el quocient de les velocitats de difusió de dos gasos, a la mateixa pressió i temperatura, estan en relació inversa a l'arrel quadrada de les seves masses moleculars.

Matemàticament: $v_1 / v_2 = (M_2 / M_1)^{1/2}$

on v_1 i v_2 són les velocitats de difusió dels gasos 1 i 2

M_1 i M_2 les masses moleculars dels gasos 1 i 2

[0,4 p]

- Per tenir la màxima puntuació (0,4 p) en aquest apartat, n'hi ha prou explicant correctament la relació entre les velocitats de difusió i la massa molecular dels gasos o escrivint la relació matemàtica entre les dues variables.

En el cas de la figura:

$M_{\text{amoníac}} = 17,0 \text{ g/mol}$

$M_{\text{HBr}} = 80,9 \text{ g/mol}$

- Si una de les dues fórmules químiques és incorrecte, cal acceptar la massa molecular que surti d'aquesta fórmula

Per tant, segons la llei de Graham:

$$v_{\text{amoníac}} / v_{\text{HBr}} = (M_{\text{HBr}} / M_{\text{amoníac}})^{1/2} \Rightarrow v_{\text{amoníac}} / v_{\text{HBr}} = (80,9 / 17,0)^{1/2}$$

$$v_{\text{amoníac}} / v_{\text{HBr}} = 2,18 \Rightarrow \text{El gas amoníac té la velocitat de difusió més alta} \\ \text{[0,3p]}$$

- No és necessari fer el càlcul matemàtic.** N'hi ha prou si es raona que a menys massa molecular més velocitat de difusió d'un gas (segons la llei de Graham). La massa molecular del NH₃ és més petita que la del HBr, per tant la seva velocitat de difusió és més gran.

La velocitat de difusió de l'amoníac gasós és més alta que la velocitat de difusió del bromur d'hidrogen gasós. Això permet concloure que quan es trobin en el tub, **l'amoníac haurà recorregut una distància més gran que no el HBr**, és a dir, **es trobaran per formar bromur d'amoni en el punt C** (més aprop del punt Y que del punt X). [0,3 p]

Pregunta 5

- b) Calculem la densitat de l'amoníac, a 1 bar i 273 K, suposant que es comporti com un gas ideal:

Equació: $pV = nRT \Rightarrow pM = dRT$ on d és la densitat del gas [0,2 p]

$$d = pM / RT$$

$$d = [(1 \text{ bar}) \times (17,0 \text{ g / mol})] / [(8,31 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L / K} \cdot \text{mol}) \times (273 \text{ K})]$$

$$d = 0,7494 \text{ g / L} \quad (\text{ó } 0,7494 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (\text{gas ideal}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

Per a comparar cal transformem les unitats de la densitat:

$$d = 0,7494 \text{ g / L} \times (1 \text{ L / 1 dm}^3) \times (1000 \text{ dm}^3 / 1 \text{ m}^3)$$

$$d = 749,4 \text{ g / m}^3 \quad (\text{ó } 749,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (\text{gas ideal})$$

Ara comparem les dues densitats:

la densitat real del NH_3 gasós ($769,6 \text{ g m}^{-3}$) és més gran que la que tindria si es comportés com un gas ideal ($749,4 \text{ g m}^{-3}$). [0,2 p]

El model cinètic - molecular dels gasos ideals suposa que les molècules són puntuals (volum zero) i que no hi ha interaccions entre molècules. La desviació dels gasos reals del comportament ideal és degut a que no es pot negligir totalment ni el volum ocupat per les seves molècules ni les interaccions entre elles.

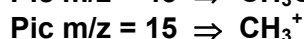
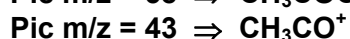
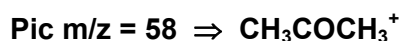
- Les molècules d'amoníac ocupen un volum "no negligible", especialment si el volum del recipient és petit.
- Les interaccions entre les molècules d'amoníac fan que la pressió total en el recipient sigui més alta

[0,4 p]

Pregunta 6

- a) Eix abscisses d'un espectre de masses: **relació massa / càrrega (m / z)**. [0,4 p]

Els pics d'un espectre de masses s'interpreten en base a la formació de fragments de la molècula, normalment amb càrrega positiva unitària (+1). Si tenim en compte la fórmula de la molècula, CH_3COCH_3 , i les masses de cada àtom, la massa dels següents fragments es correspon als pics observats a l'espectre de masses:



[0,6 p]

- b) En un espectre infraroig (IR) es representa:

Abscisses: Longitud d'ona (o freqüència, o nombre d'ona)

Ordenades: Absorbància (o transmitància)

[0,4 p]

En un espectre IR d'una substància observem una sèrie de pics que estan relacionats amb els diferents tipus d'enllaç que hi ha entre els àtoms de la molècula (vibració). Ens dóna, per tant, informació dels grups funcionals de la substància.

[0,2 p]

Si féssim un espectre IR d'una mostra d'**acetona pura**, ens hauria d'aparèixer un pic en una zona de longitud d'ona característica del grup carbonil (enllaç doble carboni i oxigen, C=O).

Si la **mostra d'acetona està impurificada** amb algun alcohol, per exemple el 2-propanol, en l'espectre IR observariem, a més del pic del grup carbonil (C=O), un altre pic a la zona de longitud d'ona característica d'un grup hidroxil (enllaç senzill oxigen i hidrogen, O-H).

[0,4 p]

Pregunta 7

a) Reacció: $2 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{X}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{X}^-(\text{aq})$ on X és un altre halogen.

Es tracta d'una reacció redox espontània: l'ió bromur (Br^-) s'oxida a brom (Br_2) i l'altra halogen (X_2) es redueix a ió X^- . **[0,2 p]**

Raonament perquè la reacció sigui espontània: **[0,4 p]**

Raonament 1

El potencial de reducció del parell redox que es redueix ha de ser més alt que el potencial de reducció del parell que s'oxida. Es a dir:

$$E(\text{X}_2 / \text{X}^-) > E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) \quad \text{on } E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = +1,07$$

Això ho compleixen el fluor i el clor (F_2 i Cl_2).

Raonament 2

Perquè la reacció sigui espontània, el potencial de la pila que produís aquesta reacció hauria de ser positiu. Es a dir:

$$E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{X}_2 / \text{X}^-) - E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$$

$$\text{Fluor: } E = (+2,87) - (+1,07) \Rightarrow E > 0$$

$$\text{Clor: } E = (+1,36) - (+1,07) \Rightarrow E > 0$$

$$\text{Iode: } E = (+0,54) - (+1,07) \Rightarrow E < 0$$

Per tant, només el fluor i el clor podem oxidar al bromur.

Relació entre l'energia lliure i el potencial: $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ **[0,2 p]**

Càlcul de la variació d'energia lliure estàndard D'UNA DE LES REACCIONS: **[0,2 p]**

- Per la reacció amb fluor: $E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{F}_2 / \text{F}^-) - E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$
 $E = (+2,87) - (+1,07) = \mathbf{1,80V}$

Electrons intercanviats: **n = 2**

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -2 \times (9,65 \cdot 10^4) \times (1,80)$$

$$\Delta G^\circ = -\mathbf{347400 J} \quad (\text{ó } -\mathbf{347,4 kJ})$$

- Per la reacció amb clor: $E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) - E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$
 $E = (+1,36) - (+1,07) = \mathbf{0,29 V}$

Electrons intercanviats: **n = 2**

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -2 \times (9,65 \cdot 10^4) \times (0,29)$$

$$\Delta G^\circ = -\mathbf{55970 J} \quad (\text{ó } -\mathbf{55,97 kJ})$$

Pregunta 7

- b) Si fem les configuracions electròniques dels elements Cl i Br:

Cl: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

Br: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$

[0,2 p]

El brom (Br) té un radi atòmic més gran que el clor (Cl), ja que són dos elements que tenen l'electró més extern en el mateix tipus d'orbital (p), però el brom té aquest electró més extern en una capa més llunyana del nucli ($n=4$) que el clor ($n=3$).

[0,3 p]

Per comparar el radi del Br i Br^- fem el recompte de protons i electrons (obligatori) i les configuracions electròniques (opcional) del Br i el seu anió Br^- , tenim:

Br (35 protons, 35 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$

Br^- (35 protons, 36 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6$

Quan l'àtom de brom, Br, agafa un electró es forma l'ió negatiu, Br^- , amb igual nombre de protons però un electró més.

[0,1 p]

En aquest anió la càrrega nuclear és constant, però la càrrega nuclear efectiva és més petita degut a l'electró addicional. Per tant, la força d'atracció del nucli sobre els electrons és menor i les repulsions entre ells augmenten (lleis de Coulomb). Això fa que els electrons es separin i la mida en l'ió Br^- augmenti:

radi Br^- > radi Br

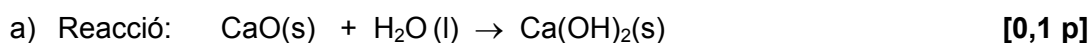
[0,4 p]

SÈRIE 3

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si una subpregunta necessita un resultat anterior, i aquest és erroni, cal valorar la resposta independentment del valor numèric, i tenir en compte el procediment de resolució (sempre que els valors emprats i/o els resultats no siguin absurds).

Un error en la formulació penalitza 0,5 punts en aquella subpregunta, com s'explicita en la pauta. En cap cas una subpregunta pot tenir una puntuació "negativa".

Pregunta 1

Calculem la entalpia de la reacció en funció de les entalpies de formació.

$$\Delta H^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p \Delta H^\circ_{f, \text{productes}}) - \sum n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reactius}}$$

$$\Delta H^\circ(\text{reacció}) = [\Delta H^\circ_f(\text{Ca(OH)}_2)] - [\Delta H^\circ_f(\text{CaO}) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta H^\circ(\text{reacció}) = [-985,8] - [(-635,1) + (-285,8)] = -64,9 \text{ kJ} \quad [0,2 \text{ p}]$$

A pressió constant: $\Delta H^\circ(\text{reacció}) = \text{calor}$ [0,2 p]

La reacció és exotèrmica donat que l'entalpia és negativa.
La reacció desprèn calor. [0,3 p]

Pregunta 1

b) L'espontaneïtat, a p i T constant, depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° .

$$\text{Si } \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \text{la reacció és espontània} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Calculem la variació d'energia lliure de la reacció, a partir de les energies lliures de formació de cada compost:

$$\Delta G^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p \Delta G^\circ_{f, \text{productes}}) - \sum n_r \Delta G^\circ_{f, \text{reactius}}$$

$$\Delta G^\circ(\text{reacció}) = [1 \times \Delta G^\circ_f(\text{Ca(OH)}_2)] - [1 \times \Delta G^\circ_f(\text{CaO}) + 1 \times \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] \quad [0,4 \text{ p}]$$

$$\Delta G^\circ(\text{reacció}) = [-898,5] - [-604,0 + (-237,1)] = -57,4 \text{ kJ}$$

$$-57,4 \text{ kJ} < 0 \Rightarrow \text{reacció espontània} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 2

a) Dades inicials:

$$V = 200 \text{ L}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

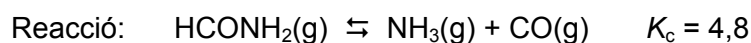
$$P = 1,64 \text{ atm (només amb formamida gasosa)}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L / K mol}$$

Calculem els mols de formamida, a partir de l'equació dels gasos ideals:

$$pV = nRT \Rightarrow n = pV / RT \Rightarrow n = (1,64 \times 200) / (0,082 \times 400)$$

$$n = 10,0 \text{ mols de formamida} \quad [0,2 \text{ p}]$$



Inicial	10	--	--
Equilibri	$10 - x$	x	x

Expressió de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{CO}] / [\text{HCONH}_2] \quad [0,2 \text{ p}]$$

Substituint les dades en equilibri ($V = 200 \text{ L}$):

$$K_c = 4,8 = (x/200) \cdot (x/200) / (10 - x / 200)$$

$$4,8 = (x^2) / [200(10 - x)]$$

$$x^2 + 960x - 9600 = 0$$

Resolent l'equació de segon grau (i agafant només la solució positiva):

$$x = 9,9 \text{ mols de formamida que reaccionen} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Per trobar la concentració de formamida en equilibri:

$$[\text{HCONH}_2] = (10 - x) / V = (10 - 9,9) / 200$$

$$[\text{HCONH}_2] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 2b) **Variable: quantitat d'amoníac**

Si a la mescla en equilibri li afegim una mica d'amoníac, la reacció es desplaçarà cap a l'esquerra (formació de reactius, formamida) per retornar a un nou estat d'equilibri. Degut a que el volum és fix, **augmentarà la concentració de formamida.**

Justificació: $K_c = [\text{NH}_3] [\text{CO}] / [\text{NCONH}_2]$

Si augmenta la concentració de NH_3 ja no es compliria la constant d'equilibri ($Q > K_c$).

Això vol dir que la reacció es desplaçarà cap a l'esquerra (reactius). Cal que la concentració de NH_3 i CO disminueixin i la concentració de HCONH_2 augmenti perquè els nous valors de concentració compleixin la K_c .

[0,5 p]

Variable: volum del recipient

Si augmentem el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior.

Una disminució de la pressió fa que la reacció es desplaci cap a on hi ha més mols de gasos.

Mols de gasos (productes) = 1 + 1 = 2

Mols de gasos (reactius)) 1

La reacció es desplaçarà a la dreta (productes), disminuint els mols de formamida.

Tenim: $[\text{HCONH}_2] = \text{mols formamida} / \text{volum del recipient}$

Els mols de formamida han disminuït i el volum ha augmentat, per tant **la concentració de formamida disminueix.**

[0,5 p]

Pregunta 3

- a) Volem diluir 10 vegades el descalcificador (passar d'una concentració del 45 % al 4,5 % en massa), i fer-ho amb la màxima precisió:

Cal escollir el lot C, que ens permet agafar la solució concentrada amb pipeta (10 mL) i lliurar-la a una matràs aforat (100 mL). La dilució que fem és de és de 10 vegades (100 mL / 10 mL).

[0,4 p]

El volum que agafem del descalcificador al 45% s'ha de fer amb pipeta.
Descartem el lot D: la proveta de 10 mL té poca precisió.

[0,2 p]

El volum que agafem del descalcificador al 45% s'ha de lliurar a un matràs aforat.
Descartem el lot A: la proveta de 50 mL té poca precisió.

[0,2 p]

El quocient de volums entre el volum final (solució diluïda) i el inicial (el que agafem de la concentrada) ha de ser de 10. **Descartem el lot B**, ja el factor de dilució és de 100 (100 mL / 10 mL = 100).

[0,2 p]

Pregunta 3

b) **Material i reactius** per a dur a terme la valoració

[0,4 p]

(a part de la mostra -descalcificador- o la solució de base -NaOH 0,200 M-).

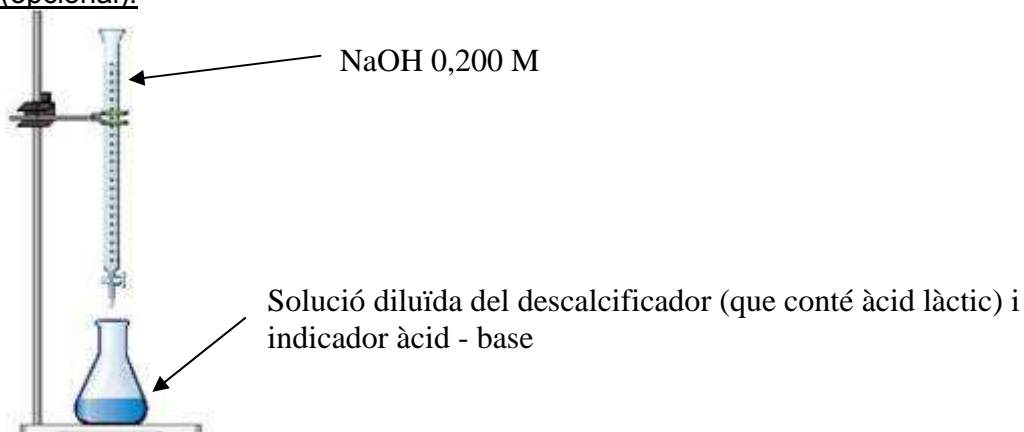
- ✓ Bureta, amb un peu i pinça per subjectar-la.
- ✓ Pipeta aforada de 5 mL, amb pera d'aspiració
- ✓ Erlenmeyer
- ✓ Indicador àcid - base que viri a la zona de pH bàsic (fenolftaleïna, per exemple)

Procediment per a dur a terme la valoració.

[0,6 p]

- ✓ S'omple la bureta amb la solució de NaOH 0,200 M, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
- ✓ S'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
- ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 5 mL de la solució diluïda del descalcificador i els transvasem a l'erlenmeyer. *Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'erlenmeyer.*
- ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'erlenmeyer.
- ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant contínuament l'erlenmeyer, fins observar un canvi de color de la solució (per exemple d'incolore a rosat, si empren fenolftaleïna).
- ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH.

Dibuix (opcional):



Pregunta 4

- a) La *difusió gasosa* és el procés pel qual les molècules d'un gas es dispersen gradualment entre les molècules d'un altra gas.

[0,3 p]

Per trobar la relació entre les velocitats de difusió de dos gasos (O₂ i CO) cal aplicar la llei de difusió de Graham:

$$v_1 / v_2 = (M_2 / M_1)^{1/2}$$

on: v_i són les velocitats de difusió de dos gasos (1 i 2)
 M_i són les masses moleculars de dos gasos (1 i 2)

Apliquem la llei de Graham al parell de gasos (oxigen – monòxid de carboni):

$$v_{\text{oxigen}} / v_{\text{monòxid de carboni}} = (M_{\text{monòxid de carboni}} / M_{\text{oxigen}})^{1/2}$$

[0,3p]

Calculem les masses moleculars:

$$M(\text{oxigen}) = 2 \times 16,0 = 32,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{monòxid de carboni}) = 12,0 + 16,0 = 28,0 \text{ g/mol}$$

Substituïm en l'equació de Graham:

$$v_{\text{oxigen}} / v_{\text{monòxid de carboni}} = (28,0 / 32,0)^{1/2}$$

$$v_{\text{oxigen}} / v_{\text{monòxid de carboni}} = \mathbf{0,935}$$

La relació entre les velocitats de difusió dels gasos O₂ i CO és de **0,935**.

[0,4 p]

Pregunta 4

b) Equació dels gasos ideals: $pV = nRT \Rightarrow V = nRT / p$

Dades:

$$T = 0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$$

$$p = 1,0 \text{ atm}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L/K mol}$$

Volum molar del d'un gas ideal:

$$V = (1 \cdot 0,082 \cdot 273) / (1,0) \Rightarrow \mathbf{V = 22,39 \text{ L}} \quad \mathbf{[0,3 \text{ p}]}$$

La teoria cinètico-molecular considera el gas ideal format per partícules puntuals, és a dir sense volum propi, en constant moviment, que xoquen entre si elàsticament i que no s'exerceixen forces d'interacció. **[0,3 p]**

El volum molar de CO (22,40 L) és molt semblant al volum d'un gas ideal (22,39 L), mentre que el volum molar del CO₂ (22,26 L) és menor al volum d'un gas ideal (22,39 L).

Això es justifica perquè en les condicions de pressió i temperatures fixades (0°C i 1 atm) les **forces intermoleculares en el CO₂ gasós són molt més fortes que en el CO gasós (degut al major volum de la molècula)**, el que provoca una desviació més gran del comportament ideal.

[0,4 p]

Pregunta 5

- a) Si introduïm, inicialment, la mateixa quantitat en mols de NO i H₂ en un reactor de volum fix, quan la concentració de NO és 0,15 M la de H₂ és també 0,15 M, ja que l'estequiometria de la reacció és 2 a 2 (ó 1 a 1)

$$\text{A temps } t: \quad \text{Si } [\text{NO}] = 0,15 \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_2] = 0,15 \text{ M} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{Equació de velocitat: } v = k [\text{NO}]^a [\text{H}_2]^b$$

L'enunciat ens indica que:

$$\text{constant de velocitat} = k = 6,32 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{ordre parcial respecte el NO} = a = 2$$

$$\text{ordre parcial respecte el H}_2 = b = 1$$

$$\text{Per tant, l'equació de velocitat és: } v = 6,32 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1 \quad [0,4 \text{ p}]$$

Aplicant les dades de concentració a l'equació de velocitat tenim:

$$v = 6,32 \times (0,15)^2 \times (0,15)$$

$$v = 0,0213 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La velocitat de la reacció, en l'instant demanat, és de $2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

[0,4 p]

Pregunta 5

- b) La presència d'un catalitzador en la reacció fa **augmentar la velocitat de la reacció**.
[0,1 p]

El catalitzador modifica el mecanisme de reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació.

[0,2 p]

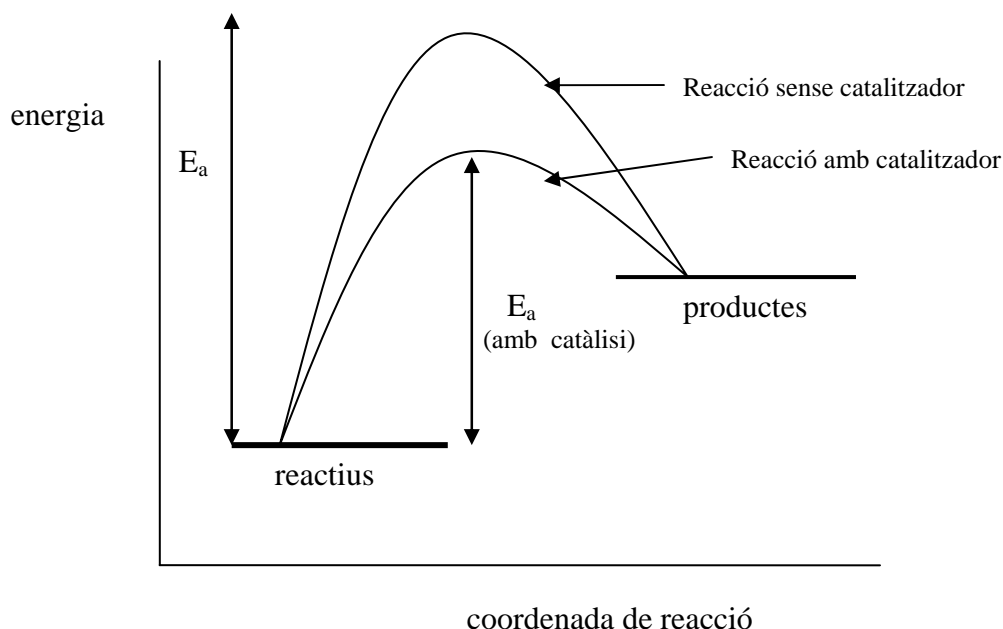
Possibles raonaments:

Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

ó

Segons el model cinètic de col·lisions, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

[0,2 p]

Gràfic (opcional)

Pregunta 5b (continua)

Un augment de temperatura de la reacció (a volum fix) fa **augmentar la velocitat de la reacció**.

[0,1 p]

Possibles raonaments:

Segons el model de col·lisions, un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

ó

Segons el model de l'estat de transició o complex activat, un augment de temperatura fa que les molècules tinguin més energia per superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació (diferència d'energia entre reactius i estat de transició).

També es pot raonar mitjançant l'equació Arrhenius, indicant que un augment de la temperatura modifica la constant de velocitat. En augmentar la temperatura augmenta d'una forma exponencial la constant de velocitat, i per tant, la velocitat de la reacció.

[0,4 p]

Pregunta 6

c) **Formulació:** $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - hidròxid de ferro(II) - **[– 0,5 p si no formula bé]**

Reacció de solubilitat: $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ **[0,1 p]**

Expressió de la constant de solubilitat:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad \mathbf{[0,2 p]}$$

Calculem la concentració de Fe^{2+} en M:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,3 \text{ mg Fe}^{2+} / \text{L} \times (1 \text{ g Fe}^{2+} / 1000 \text{ mg Fe}^{2+}) \times (1 \text{ mol Fe}^{2+} / 55,85 \text{ g Fe}^{2+})$$

$$\mathbf{[\text{Fe}^{2+}] = 5,3715 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \mathbf{[0,1 p]}}$$

Calculem la $[\text{OH}^-]$, substituint la concentració de Fe^{2+} en l'expressió de la K_{ps} :

$$[\text{OH}^-] = ((K_{ps} / [\text{Fe}^{2+}])^{1/2}) \Rightarrow [\text{OH}^-] = ((4,1 \cdot 10^{-15} / 5,3715 \cdot 10^{-6})^{1/2})$$

$$\mathbf{[\text{OH}^-] = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \mathbf{[0,2 p]}}$$

Calculem la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, a partir de la constant d'ionització de l'aigua (K_w) i la $[\text{OH}^-]$:

Opcional: reacció: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 2,76 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,623 \cdot 10^{-10}$$

El pH es calcula amb l'expressió $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log 3,623 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \mathbf{\text{pH} = 9,4} \quad \mathbf{[0,4 p]}$$

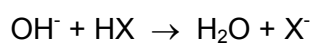
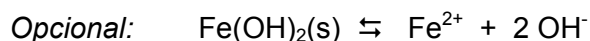
- *També seria correcte, a partir de la $[\text{OH}^-]$, calcular el pOH (4,6), i d'aquí el pH:*
 $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,76 \cdot 10^{-5} = 4,6$
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,6 = 9,4.$

Pregunta 6

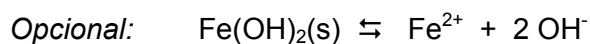
d) Per solubilitzar l'hidròxid de ferro(II) ho podem fer:

Cal que expliquin DUES de les tres possibilitats: [0,5 p + 0,5 p]

- **Afegint un àcid.** L'àcid (HX) reaccionaria amb l'ió OH^- que prové de l'hidròxid de ferro(II) sòlid per formar aigua, desplaçant la reacció de solubilitat cap a la dreta.



- **Afegint un lligand.** Aquest lligand (L) hauria de reaccionaria amb l'ió Fe^{2+} que prové de l'hidròxid de ferro(II) sòlid formant un complex molt estable i desplaçant la reacció de solubilitat cap a la dreta.



- **Modificant la temperatura.** Si la reacció de solubilitat és endotèrmica caldria augmentar la temperatura (donar calor), i si és exotèrmica caldria disminuir la temperatura (treure calor), per tal que la reacció de solubilitat es desplaci cap a la dreta.

Pregunta 7

a) **Formulació:** HNO_3 (àcid nítric) **[- 0,5 p si no formulen bé]**

H_2SO_4 (àcid sulfúric) **[- 0,5 p si no formulen bé]**

Volem que reaccioni l'estany (Sn) amb un dels àcids per formar Sn^{2+} , però que no s'oxidi la plata, tot reduint-se els ions nitrat o sulfat que provenen dels àcids.

[0,3 p]

Raonament 1

El nitrat o el sulfat s'ha de reduir (càtode), mentre que l'estany s'ha de oxidar (ànode), i **no s'ha d'oxidar la plata**. Perquè la reacció sigui espontània el potencial d'aquestes reaccions quan es produïssin en una pila hauria de ser positiu ($E > 0$).

Opcional: $E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$

Calculem els potencials: $E = E_{\text{catode}} - E_{\text{ànode}}$

Sn amb àcid nítric: $E_{\text{Sn,n}} = E(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$
 $E_{\text{Sn,n}} = (+0,96) - (-0,14) > 0$

Ag amb àcid nítric: $E_{\text{Ag,n}} = E(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$
 $E_{\text{Ag,n}} = (+0,96) - (+0,80) > 0$

L'àcid nítric oxidaria els dos metalls: Ag i Sn no es podrien separar.

Sn amb àcid sulfúric: $E_{\text{Sn,s}} = E(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) - E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$
 $E_{\text{Sn,s}} = (+0,17) - (-0,14) > 0$

Ag amb àcid sulfúric: $E_{\text{Ag,s}} = E(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) - E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$
 $E_{\text{Ag,s}} = (+0,17) - (+0,80) < 0$

Cal escollir l'àcid sulfúric perquè oxidaria al Sn ($E > 0$) i no la plata ($E < 0$)

[0,7 p]

Raonament 2

El nitrat o el sulfat s'ha de reduir (càtode), mentre que l'estany s'ha de oxidar (ànode), i **no s'ha d'oxidar la plata**. Perquè la reacció sigui espontània **el potencial d'aquestes reaccions quan produïssin en una pila hauria de ser positiu ($E > 0$)**.

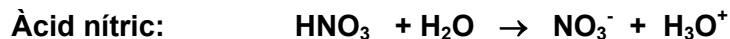
Per oxidar l'estany i no oxidar la plata necessitem una substància que sigui més oxidant que el parell redox Sn^{2+}/Sn i menys que el parell Ag^+/Ag . Es a dir, necessitem una substància amb un potencial superior a $-0,14$ V, però inferior a $+0,80$ V. Això es dona amb el parell $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$.

Cal escollir l'àcid sulfúric perquè oxidaria al Sn i no la plata

[0,7 p]

Pregunta 7

b) Reacció en aigua:



[0,3 p]

Si tenim dues solucions de HNO_3 i H_2SO_4 de la mateixa concentració molar, **es formaran més ions H_3O^+ (ó H^+) en la solució de H_2SO_4** , ja que per cada mol d'àcid sulfúric es formen dos ions oxoni mentre que per cada mol d'àcid nítric només un mol d'ions oxoni.

[0,4 p]

Segons la definició de pH: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Com més ions oxoni, més petit serà el pH; com menys ions oxoni més alt serà el pH.

⇒ **Tindrà un pH més alt la solució d'àcid nítric**

[0,3 p]