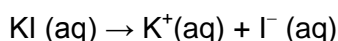
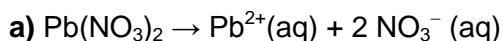


**SÈRIE 3****1. PRECIPITACIÓ**Reacció de precipitació:  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{s})$  (0,25 punts)

$$Q_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{I}^{-}]_0^2$$
 (0,25 punts)

Hem de calcular les concentracions de  $\text{Pb}^{2+}$  i de  $\text{I}^{-}$  just en el moment de la mescla.

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = (0,15 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{L}) (1 \text{ mol Pb}^{2+} / 1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2) (0,25 \text{ L}) / (0,50 \text{ L}) = 0,075 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^{-}]_0 = (0,15 \text{ mol KI/L}) (1 \text{ mol I}^{-} / 1 \text{ mol KI}) (0,25 \text{ L}) / (0,50 \text{ L}) = 0,075 \text{ mol/L}$$
 (0,25 punts)

$$Q_{\text{ps}} = (0,075) (0,075)^2 = 4,21875 \times 10^{-4}$$

$$Q_{\text{ps}} = 4,2 \times 10^{-4} > K_{\text{ps}} = 7,9 \times 10^{-9} \Rightarrow \text{precipita PbI}_2$$
 (0,25 punts)

**b)** S'han de preparar 0,25 L de dissolució aquosa de KI de concentració 0,15 M.

$$(0,15 \text{ mol KI/L}) (0,25 \text{ L}) (166 \text{ g KI} / 1 \text{ mol KI}) = 6,225 \text{ g KI}$$
 (0,25 punts)

Material i reactius: balança digital, vidre de rellotge, espàtula, vas de precipitats de 250 mL, vareta de vidre, matràs aforat de 250 mL, comptagotes, flascó amb aigua destil·lada i iodur de potassi. (0,25 punts)Procediment experimental:

- Tarem un vidre de rellotge i pesem en una balança digital 6,225 g de KI.
- Agafem un vas de precipitats de 250 mL, hi posem uns 200 mL d'aigua destil·lada i a poc a poc hi afegim el iodur de potassi remenant amb una vareta fins a dissolució.
- Ho passem a un matràs aforat de 250 mL. Passem una mica d'aigua destil·lada pel vas de precipitats per recollir les possibles restes que hagin quedat de KI i ho afegim al matràs aforat.
- A poc a poc acabem d'afegir aigua destil·lada fins a la línia d'enrasament (les últimes gotes amb un comptagotes per no passar-nos de la línia d'aforament).
- Ho passem a una ampolla neta de vidre, tapem i remenem per homogeneïtzar la dissolució i etiquetem amb la fórmula de la dissolució, la seva concentració i la data de preparació. (0,5 punts)

## 2. DIAGRAMA DE FASES

a) El punt **B** és el **punt triple**, punt del diagrama de fases a una pressió de 0,00603 atm i una temperatura de 0,01 °C, on coexisteixen en equilibri la fase sòlida, la líquida i la gasosa. És un punt d'equilibri inestable. (0,2 punts)

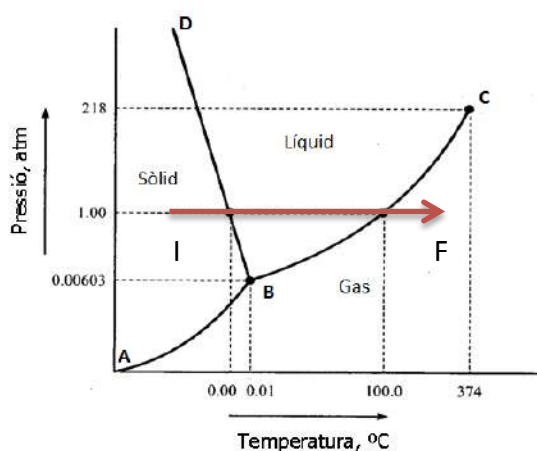
El punt **C** és el **punt crític** ( $P_{\text{crítica}} = 218 \text{ atm}$  i  $T_{\text{crítica}} = 374 \text{ °C}$ ). És l'últim punt de la corba de vaporització. Per sobre de la temperatura crítica és impossible la líquidació per molt alta que sigui la pressió aplicada. A partir de C tenim les condicions supercrítiques del fluid. (0,2 punts)

La línia **AB** és la corba de sublimació (equilibri entre S i G). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura de sublimació a una pressió determinada. (0,2 punts)

La línia **BC** és la corba de vaporització (equilibri entre L i G). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura d'ebullició a una pressió determinada. (0,2 punts)

La línia **BD** és la corba de fusió (equilibri entre S i L). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura de fusió a una pressió determinada. (0,2 punts)

b) A  $-10^{\circ}\text{C}$  i 1 atm, l'aigua es troba a l'estat sòlid. (0,25 punts)

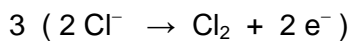


(0,25 punts)

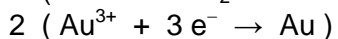
En augmentar la temperatura a la pressió constant d'1 atm, el sòlid inicial s'escalfa fins a la temperatura de fusió (0 °C). A continuació, l'aigua sòlida es va fonent. Un cop que tota l'aigua és líquida a 0 °C, es va escalfant fins a la temperatura d'ebullició (100 °C). En aquest moment, l'aigua líquida saturada es va vaporitzant. Un cop que tot és vapor d'aigua saturat, el gas s'escalfa fins a 130 °C (vapor sobresaturat). (0,5 punts)

## 3. ELECTRÒLISI

a)

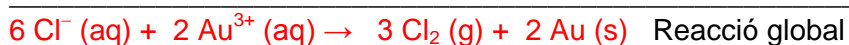


Semireacció d'oxidació (ànode)

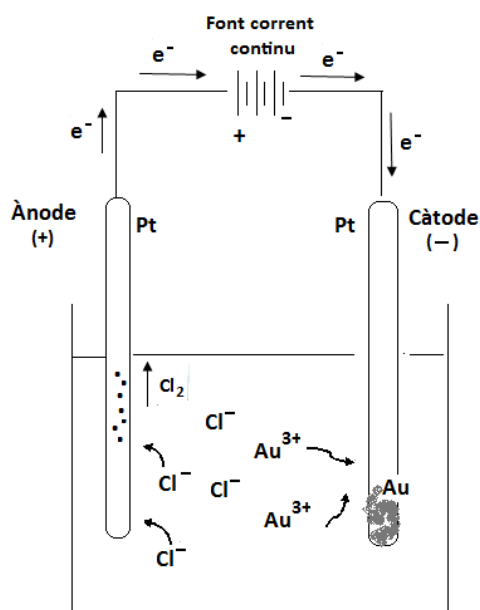


Semireacció de reducció (càtode)

(0,25 punts)



(0,25 punts)

Disolució de  
 $\text{AuCl}_3$ 

(0,5 punts)

$$\text{b) } (1 \text{ mol e}^-) (1 \text{ mol Au} / 3 \text{ mol e}^-) (6,023 \times 10^{23} \text{ àtoms Au} / 1 \text{ mol Au}) = 2,0076666... \times 10^{23} \quad 2,01 \times 10^{23} \text{ àtoms d' Au}$$

(0,5 punts)

$$(1 \text{ mol e}^-) (1 \text{ mol Cl}_2 / 2 \text{ mol e}^-) (6,023 \times 10^{23} \text{ molècules Cl}_2 / 1 \text{ mol Cl}_2) = 3,0115 \times 10^{23} \quad 3,01 \times 10^{23} \text{ molècules de Cl}_2$$

(0,5 punts)

#### 4. ESPECTROMETRIA DE MASSES

a) Eix horitzontal: Representa la relació massa/càrrega ( $m/z$ ) dels fragments de la molècula. (0,3 punts)

Cocaïna:  $C_{17}H_{21}NO_4$   $P_m = 303$  g/mol  
Amfetamina:  $C_9H_{13}N$   $P_m = 135$  g/mol

L'últim pic correspon al fragment més gran i és el pic molecular, que es forma quan la molècula perd 1 electró:  $M^+ = 303$ . Aquest valor correspon al pes molecular de la cocaïna. (0,7 punts)

b)  $P V_m = R T \Rightarrow V_m = R T / P = (0,082) (532) / (1) = 42,886$  L/mol  
 $V_m = 42,9$  L/mol (0,5 punts)

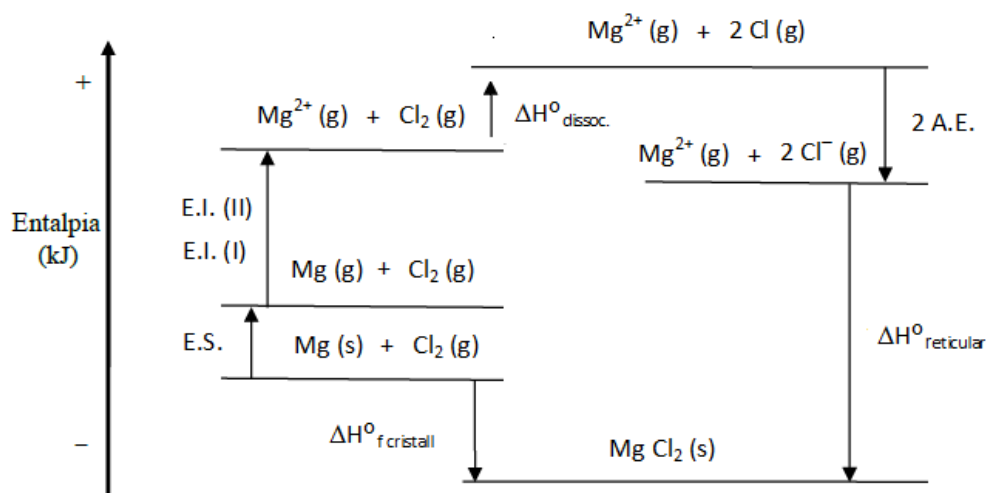
Diferències entre un gas real i un gas ideal:

- 1) Les molècules d'un gas real tenen un volum finit. En un gas ideal, suposem que el volum de les molècules és nul.
- 2) En un gas real, hi ha interacció entre les molècules (per exemple, forces intermoleculars). En un gas ideal, suposem que aquestes forces són nul·les. (0,5 punts)

## 5. ENERGIA RETICULAR

a)

Diagrama d'entalpies del clorur de magnesi



(0,5 punts)

$$\Delta H^{\circ}_{f \text{ cristall}} = E.S. (\text{Mg}) + E.I. (\text{I}) + E.I. (\text{II}) + \Delta H^{\circ}_d (\text{Cl}_2) + 2 \text{ A.E.} (\text{Cl}) + \Delta H^{\circ}_{\text{reticular}}$$

$$-641,2 = 146,3 + 736,3 + 1448,4 + 242,6 + 2(-364,5) + \Delta H^{\circ}_{\text{reticular}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reticular}} = -641,2 - 146,3 - 736,3 - 1448,4 - 242,6 + 729 = -2485,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reticular}} = -2486 \text{ kJ/mol MgCl}_2 \quad (0,5 \text{ punts})$$

b) L'energia reticular dóna una idea de la força d'atracció entre els ions del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el model electrostàtic del sòlid iònic, de la càrrega dels ions i de la distància que els separa. (0,25 punts)

$$\text{Llei de Coulomb: } F = k \frac{q_+ q_-}{r^2}$$

Com més gran sigui la càrrega entre els ions i més petita la distància entre ells (ions més petits) més atracció hi haurà, la qual cosa implica més energia reticular (valor absolut), és a dir, més energia s'alliberarà en la formació del compost iònic. (0,25 punts)

Les càrregues entre els ions són les mateixes (+2 del catió i -1 de l'anió) i el radi de l'anió és el mateix ( $\text{Cl}^-$ ). Per tant, la diferència l'hem d'explicar d'acord amb el radi dels cations  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ . (0,25 punts)

$\text{Mg}^{2+}$  (10 electrons):  $1s^2 2s^2 2p^6$

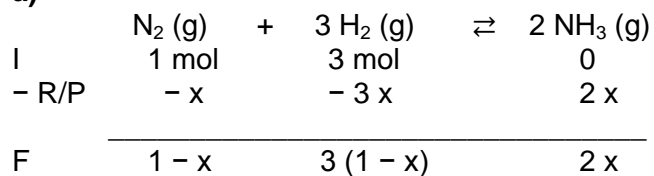
$\text{Ca}^{2+}$  (18 electrons):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

L'ió  $\text{Ca}^{2+}$  ( $n = 3$ ) és més gran que l'ió  $\text{Mg}^{2+}$  ( $n = 2$ ). En conseqüència, la distància entre el catió i l'anió és més petita en el cas del  $\text{MgCl}_2$ , la qual cosa implica una atracció més gran. Per tant, el valor absolut de l'energia reticular del  $\text{MgCl}_2$  és més gran que el de l'energia reticular del  $\text{CaCl}_2$ . (0,25 punts)

N.B. No és necessari que posin la llei de Coulomb. Poden dir que les càrregues són les mateixes (+2 i -1, per a cada compost) i que l'única diferència és la distància entre els ions. Com que el  $\text{Mg}^{2+}$  és més petit que el  $\text{Ca}^{2+}$ , l'atracció serà més gran en el  $\text{MgCl}_2$ .

## 6. EQUILIBRI QUÍMIC

a)



(0,25 punts)

$$n_T = 1 - x + 3(1 - x) + 2x = 4 - 2x = 2(2 - x) \text{ mol}$$

$$P V = n_T R T \Rightarrow P V = 2(2 - x) R T \Rightarrow$$

$$x = 2 - P V / (2 R T) = 2 - (80,0) (1,3) / ((2) (0,082) (528)) = 0,79896526 \text{ mol}$$

(0,5 punts)

$$\% \text{ N}_2 \text{ convertit} = (n(\text{N}_2) \text{ convertit} / n(\text{N}_2) \text{ inicial}) \cdot 100 = (x / 1) \cdot 100 =$$

$$= (0,79896526 / 1) (100) = 79,8965$$

$$\text{N}_2 \text{ convertit} = 79,9\%$$

(0,25 punts)

$$\text{b) } K_C = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] [\text{H}_2]^3)$$

(0,25 punts)

$$K_C = 4 x^2 V^2 / 27 (1 - x)^4 = (4) (0,79896526)^2 (1,3)^2 / ((27) (1 - 0,79896526)^4) = 97,8485$$

$$K_C = 97,8$$

(0,75 punts)

**7. CINÈTICA QUÍMICA**

**a)**  $v = k [\text{H}_2]^a [\text{NO}]^b$

Experiments 1 i 2:  $[\text{H}_2] = \text{constant}$ .  $v_2 / v_1 = [\text{NO}]_2^b / [\text{NO}]_1^b \Rightarrow$   
 $b = \ln (v_2 / v_1) / \ln ([\text{NO}]_2 / [\text{NO}]_1) = \ln (1,2 \times 10^{-6} / 4,8 \times 10^{-6}) / \ln (1,25 \times 10^{-2} / 2,5 \times 10^{-2}) = \ln 0,25 / \ln 0,5 = 2$

$$b = 2 \text{ (ordre parcial del NO)} \quad (0,4 \text{ punts})$$

Experiments 1 i 3:  $[\text{NO}] = \text{constant}$ .  $v_3 / v_1 = ([\text{H}_2]_3 / [\text{H}_2]_1)^a \Rightarrow$   
 $a = \ln (v_3 / v_1) / \ln ([\text{H}_2]_3 / [\text{H}_2]_1) = \ln (9,6 \times 10^{-6} / 4,8 \times 10^{-6}) / \ln (4 \times 10^{-2} / 2 \times 10^{-2}) = \ln 2 / \ln 2 = 1$

$$a = 1 \text{ (ordre parcial del H}_2\text{)} \quad (0,4 \text{ punts})$$

Ordre total:  $n = a + b = 1 + 2 = 3$       $n = 3 \text{ (ordre total)} \quad (0,2 \text{ punts})$

**b)** Experiment 1:  $v_1 = k [\text{NO}]_1^2 [\text{H}_2]_1 \Rightarrow k = v_1 / ([\text{NO}]_1^2 [\text{H}_2]_1) = 4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / ((2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^2 (2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})) = 0,384 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$$k = 0,384 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (0,5 \text{ punts})$$

Totes les condicions que facin augmentar l'energia de les partícules produint més xocs i més eficaços faran que augmenti la velocitat de reacció. Aquestes condicions són:

-  $\uparrow T$ : Un augment de la temperatura fa que hi hagin més xocs i amb més energia, de manera que augmentarà la probabilitat de xocs efectius. (0,25 punts)

-  $\downarrow V$  (o  $\uparrow P$ ): En disminuir el volum, la probabilitat de xocs entre molècules augmenta. (0,25 punts)

-  $\uparrow n$ : Un augment del nombre de mols de reactius fa que hi hagin més xocs, de manera que augmentarà la probabilitat de xocs efectius.

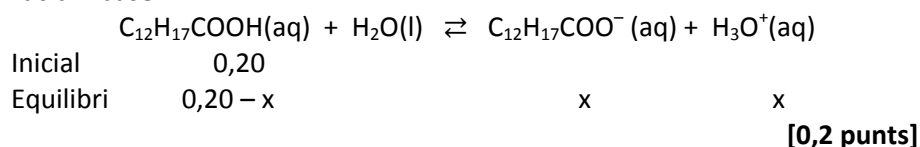
N.B. De les 3 maneres aquí explicitades, només cal que n'indiquin 2.



**SÈRIE 5****Pregunta 1a**

Concentració inicial d'ibuprofèn = 0,20 M

Equilibri àcid – base:



Càlcul de la concentració de l'ió  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Si  $\text{pH} = 2,95 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,95} = 1,122 \times 10^{-3} \text{ M}$

**[0,2 punts]**

Per l'estequiometria de la reacció, les concentracions en equilibri són:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COO}^-] = 1,122 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COOH}] = 0,20 - x = 0,20 - 1,122 \times 10^{-3} = 0,1989 \text{ M}$$

**[0,2 punts]**

Constant d'acidesa ( $K_a$ ):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COO}^-]}{[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COOH}]}$$

**[0,2 punts]**

Substituïm:

$$K_a = (1,122 \times 10^{-3})^2 / (0,1989)$$

$$K_a = 6,33 \times 10^{-6}$$

**[0,2 punts]**

- Si expressen la constant d'acidesa,  $K_a$ , amb unitats, s'ha de penalitzar 0,1 punts.

**Pregunta 1b**

Càlcul de la dilució:

$$100 \times 10^{-3} \text{ L NaOH diluïda} \times (0,100 \text{ mols NaOH} / 1 \text{ L NaOH diluïda}) \times \\ \times (1 \text{ L NaOH inicial} / 0,400 \text{ mol NaOH}) = 0,025 \text{ L NaOH inicial} = 25 \text{ mL NaOH}$$

**Ens cal agafar 25 mL de la solució 0,400 M**

**[0,2 punts]**

- És correcte si el càlcul el fan amb la fórmula:  $c_i V_i = c_f V_f$   
 $2,000 V_i = (0,400) (250) \Rightarrow V_i = 50 \text{ mL}$
- És correcte si calculen que cal diluir 4 vegades ( $0,4000 / 0,100 = 4$ ), i calculen el volum com:  $100/4 = 25 \text{ mL}$

Procediment (i material):

**[0,3 material + 0,3 procediment]**

Col·loquem en un **vas de precipitats** una mica de solució de NaOH 0,400 M. Agafem un volum de 25 mL amb una **pipeta de 25 mL** (amb l'ajut d'una pera) i el transvasem a un **matràs aforat de 100 mL**. Hi afegim aigua destil·lada i ho anem agitant per homogeneïtzar bé la solució. Finalment enrasem la solució a 100 mL (marca del matràs). Tapem el matràs amb el tap i ho agitem.

Indicador àcid-base:

**[0,2 punts]**

Estem valorant un àcid feble (ibuprofèn) amb una base forta. En el punt d'equivalència tot l'àcid haurà reaccionat i tindrem la base conjugada de l'ibuprofèn i aigua.

**Per tant el pH de la solució serà bàsic (pH > 7,0).**

⇒ Haurem d'emprar un indicador que viri a la zona bàsica de pH.

⇒ **El vermell de metil vira a la zona àcida (4,2 – 6,2): no es pot utilitzar**

- Si no raonen la puntuació és 0 punts sobre 0,2 punts.

**Pregunta 2a**Formulació. Clorur de coure(II):  $\text{CuCl}_2$ 

[-0,5 punts si no formulen bé]

SemireaccionsÀnode:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ Càtode:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 

[0,4 punts]

Polaritat

Ànode: positiu (+)

Càtode: negatiu (-)

[0,2 punts]

Tipus de reacció

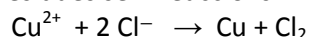
Ànode: oxidació

Càtode: reducció

[0,2 punts]

Equació química global

Sumem les dues semireaccions:

(també és correcte:  $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$ )

[0,2 punts]

**Pregunta 2b**

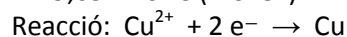
Dades:

$$t = 60 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 3600 \text{ s}$$

$$I = 1,3 \text{ A}$$

$$m = 1,54 \text{ g de Cu}$$

$$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C (mol e}^-)^{-1}$$



Càlcul dels mols de Cu:

$$Q = I t = (1,3 \text{ A}) (3600 \text{ s}) = 4680 \text{ C}$$

$$(4680 \text{ C}) \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol Cu} / 2 \text{ mol e}^-) = 2,425 \times 10^{-2} \text{ mol Cu}$$

[0,7 punts]

▪ *La puntuació per passos seria:*

- ✓ Càlcul de la càrrega (en C): 0,2 punts
- ✓ Càlcul dels mols d'electrons: 0,2 punts
- ✓ Càlcul dels mols de Cu: 0,3 punts

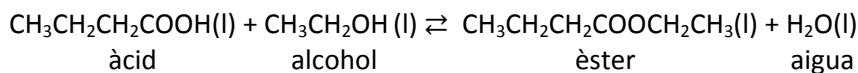
Càlcul de la massa atòmica (o pes molecular) del Cu:

$$P_m (\text{Cu}) = m / n = (1,54 \text{ g}) / (2,425 \times 10^{-2} \text{ mol})$$

$$P_m = 63,5 \text{ g/mol}$$

[0,3 punts]

- *Considerem correcte el valor de la massa atòmica encara que l'expressin sense unitats:  $M = 63,5$ .*

**Pregunta 3a**Càlcul de  $Q_c$ 

Suposant un volum total V, el quocient  $Q_c$  és:

$$Q_c = [\text{èster}] [\text{aigua}] / [\text{àcid}] [\text{alcohol}]$$

$$Q_c = [(0,50/V) (0,50/V)] / [(0,40/V) (0,40/V)]$$

- Si no comenten res del volum, i directament escriuen la  $Q_c$  amb els mol de reactius i productes, s'ha de penalitzar 0,1 punts (sobre 0,2 punts).

Calculem el valor de  $Q_c$  (el volum no afecta el càlcul perquè es simplifica) i el comparem amb  $K_c$ :

$$Q_c = (0,50)^2 / (0,40)^2$$

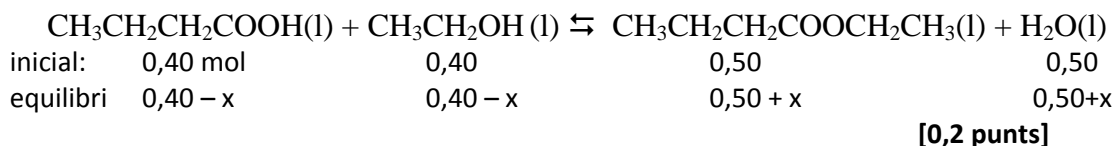
$$Q_c = 1,56 \quad \text{[0,2 punts]}$$

$$Q_c = 1,56 \quad \text{i} \quad K_c = 4,0$$

$$\Rightarrow Q_c \neq K_c \Rightarrow \text{La mescla no està en equilibri} \quad \text{[0,3 punts]}$$

Càlcul de les quantitats en equilibri

Plantegem l'equilibri:



$$K_c = [\text{èster}] [\text{aigua}] / [\text{àcid}] [\text{alcohol}] \quad (\text{el volum no intervé perquè es simplifica})$$

$$4,0 = [(0,50 + x) (0,50 + x)] / [(0,40 - x) (0,40 - x)]$$

$$4,0 = (0,50 + x)^2 / (0,40 - x)^2$$

$$(4,0)^{1/2} = (0,50 + x) / (0,40 - x)$$

$$0,80 - 2x = 0,50 + x$$

$$\Rightarrow x = 0,10 \text{ mol} \quad \text{[0,1 punts]}$$

Quantitats en equilibri

Mols d'àcid =  $0,40 - x = 0,40 - 0,10 = \mathbf{0,30 \text{ mol}}$

Mols d'alcohol =  $0,40 - x = 0,40 - 0,10 = \mathbf{0,30 \text{ mol}}$

Mols d'èster =  $0,5 + x = 0,50 + 0,10 = \mathbf{0,60 \text{ mol}}$

Mols d'aigua =  $0,5 + x = 0,50 + 0,10 = \mathbf{0,60 \text{ mol}}$  **[0,2 punts]**

**Pregunta 3b**

Estratègia 1: augmentar la pressió

[0,3 punts]

En una reacció en equilibri amb presència de gasos, **un augment de pressió modifica l'equilibri desplaçant la reacció cap a on hi ha menys mol de gasos**, per restablir un nou equilibri.

En la reacció d'obtenció de l'èster no hi ha **cap reactiu ni producte que sigui gasós**. Per tant, l'equilibri no es modificarà amb un augment de pressió.

**Per tant, no aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.**

Estratègia 2: afegir-hi una substància higroscòpica

[0,4 punts]

La substància higroscòpica faria **disminuir la concentració d'aigua** de la mescla líquida.

En una reacció en equilibri, si disminuïm la concentració d'un producte es modifica l'equilibri **desplaçant la reacció cap a la formació de productes** per restablir un nou equilibri.

**Per tant, aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.**

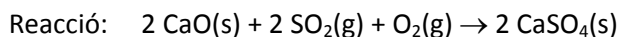
Estratègia 3: afegir-hi més alcohol

[0,3 punts]

**Augmentem la concentració d'alcohol** a la mescla.

En una reacció en equilibri, si augmentem la concentració d'un reactiu es modifica l'equilibri **desplaçant la reacció cap a la formació de productes** per restablir un nou equilibri.

**Per tant, aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.**

**Pregunta 4a**

Calculem l'entalpia de la reacció (tal com està ajustada):

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{f, \text{productes}}) - \sum n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reactius}} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

L'entalpia de formació de l'oxigen, en condicions estàndard, és 0.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{sulfat de calci}}] - [(2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{òxid de calci}}) + (2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{diòxid de sofre}})] \\ \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [2 \times (-1432,7)] - [(2 \times (-635,1)) + (2 \times (-296,4))] \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -1002,4 \text{ kJ} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

A pressió constant:  $Q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$  [0,2 punts]

On:  $Q_p$  és la calor a pressió constant.

Calculem la calor alliberada si s'eliminen, cada minut, 447 g de  $\text{SO}_2$ :

$$\text{Massa molecular del SO}_2: M = (32) + (2 \times 16) = 64 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} (447 \text{ g SO}_2/\text{min}) (1 \text{ mol SO}_2 / 64 \text{ g SO}_2) (-1002,4 \text{ kJ} / 2 \text{ mol SO}_2) &= \\ = -3500,6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q_p = -3500,6 \text{ kJ/min}$$

Per tant, s'eliminen 3500,6 kJ/min [0,3 punts]

- *Si no apliquen bé la relació estequiomètrica entre la calor de reacció i els mol de  $\text{SO}_2$ , s'ha de penalitzar 0,2 punts (sobre 0,3 punts).*

**Pregunta 4b**

Si la reacció es realitza a volum constant:  $Q_v = \Delta U$

on:  $Q_v$  és la calor a volum constant.

$\Delta U$  és la variació d'energia interna de la reacció.

[0,2 punts]

Relació entre l'entalpia i l'energia interna d'una reacció:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta v) R T \Rightarrow \Delta U = \Delta H - (\Delta v) R T$$

on  $\Delta v$  és la diferència dels coeficients estequiomètrics dels productes i dels reactius gasosos.

Per tant:  $Q_v = Q_p - (\Delta v) R T$

[0,3 punts]

Reacció:  $2 \text{CaO}(s) + 2 \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CaSO}_4(s)$

$$\Delta v = 0 - (2 + 1) = -3 \text{ (negatiu!)}$$

[0,1 punts]

Dades que tenim:

$$Q_p = \Delta H^\circ (\text{reacció}) = -1002,4 \text{ kJ}$$

$$R = 8,31 \text{ J / (K mol)} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ / (K mol)} \text{ (passat a kJ)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Substituïm les dades en l'equació:  $Q_v = Q_p - (\Delta v) R T$

$$Q_v = -1002,4 - [(-3) (8,31 \times 10^{-3}) (298)]$$

$$Q_v = -995,0 \text{ kJ} \Rightarrow \text{S'alliberen } 995,0 \text{ kJ.}$$

Com que  $995,0 < 1002,4$ , **s'alliberarà menys quantitat de calor a volum constant.**

[0,4 punts]

També podrien fer el raonament **qualitativament**.  $Q_p$  és negatiu i  $-(\Delta v)RT$  és positiu. Per tant,  $Q_v$  és menys negatiu que  $Q_p$  i, per tant, s'allibera menys calor a volum constant.

**Pregunta 5a**

L'espontaneïtat en condicions estàndard depèn de l'energia lliure de la reacció,  $\Delta G^\circ$ :

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

Reacció:  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ (\text{a } 298 \text{ K}) = 18,10 \text{ kJ}$

Calculem la variació d'entropia de la reacció en condicions estàndard:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}}) \\ \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= [(S^\circ_{\text{metà}}) + (S^\circ_{\text{diòxid de carboni}})] - [S^\circ_{\text{àcid acètic}}] \end{aligned} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= [187,9 + 213,7] - [159,8] \\ \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= 241,8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Homogeneïtzem les unitats, passant tot a J o kJ, i calculem de la variació d'energia lliure:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= 18,10 \text{ kJ} = 18100 \text{ J} \\ \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= 241,8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (18100) - (298) (241,8) \\ \Delta G^\circ &= -53956 \text{ J} = -54,0 \text{ kJ} \end{aligned} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

$$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \text{La reacció és espontània.} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- Si no homogeneïtzem les unitats d'entalpia i entropia, passant-ho tot a J o a kJ, es penalitza 0,3 punts.



**Pregunta 5b**

En l'eix abscisses d'un espectre de masses **es representa la relació massa/càrrega (m/z)** **[0,2 punts]**

- *Si indiquen "massa" en lloc del quocient "massa/càrrega" es penalitza 0,1 punts.*

Calculem les masses molars o pesos moleculars del tres compostos que intervenen en la reacció:

$$P_m (\text{àcid acètic}) = 60$$

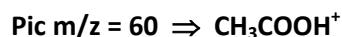
$$P_m (\text{metà}) = 16$$

$$P_m (\text{diòxid de carboni}) = 44$$

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).

El pic que té una relació m/z més alta, en l'espectre de masses de la figura, té un valor m/z = 60. El podem interpretar com el pic molecular de la substància en qüestió. Com que aquest valor és igual a 60, es tracta de l'**àcid acètic**. **[0,3 punts]**

Si tenim en compte la fórmula de la molècula CH<sub>3</sub>COOH, i les masses de cada àtom, la massa dels següents ions es correspon als tres pics de més intensitat observats en l'espectre de masses:

**[0,5 punts]**

- *Si no indiquen que aquests "fragments" són ions amb càrrega positiva (X<sup>+</sup>) es penalitza 0,1 punts.*

**Pregunta 6a**

L'equació de velocitat d'una reacció ens indica la relació entre la velocitat i les concentracions de cada reactiu a mesura que avança la reacció:

$$\text{Equació de velocitat: } v = k [A]^m [B]^n \quad [0,2 \text{ punts}]$$

on:  $k$  és la constant de velocitat.  
 $m$  i  $n$  són els ordres de reacció respecte dels reactius A i B, respectivament.

Amb les dades de l'exercici sabem que  $m = 1$  i  $n = 0$

$$v = k [A]^1 [B]^0 \Rightarrow v = k [A] \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Càlcul de la constant de velocitat

Dades:  $[A]_0 = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M}$   
 $[B]_0 = 4,4 \times 10^{-2} \text{ M}$   
 $v_0 = 4,1 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$

De l'equació de velocitat deduïm que:

$$k = v / [A] \quad \Rightarrow \quad k = 4,1 \times 10^{-4} / 1,6 \times 10^{-2}$$
$$\Rightarrow k = 2,56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

- Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,15 punts.
- Considerem correcte el valor que trobi de la constant si l'alumne utilitza l'equació de velocitat que hagi escrit a l'apartat anterior, encara que sigui errònia (per qüestions de coherència).

A mesura que avança la reacció,  $[A]$  disminueix (és un reactiu) i, segons l'equació de velocitat, la velocitat disminueix també.

**Per tant, quan hagin transcorregut uns minuts d'haver començat la reacció, la velocitat de la reacció haurà disminuït.** [0,3 punts]

- És correcte, també, si ho justifiquen a partir d'un altre model cinètic (per qüestions de coherència).

## Pregunta 6b

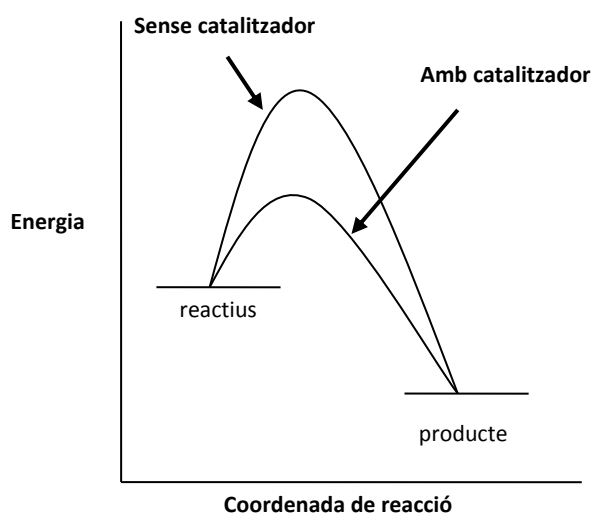
Un **catalitzador** és una substància que posem al recipient reaccional, que **no es consumeix**, però que **augmenta la velocitat de la reacció**. [0,3 punts]

Segons el model de l'estat de transició, una reacció per passar de reactius a productes passa per un estat de transició de més energia que els reactius i els productes. La diferència d'energies entre l'estat de transició i els reactius s'anomena **energia d'activació**. El catalitzador **proporciona un mecanisme alternatiu a la reacció: passa per un altre estat de transició que fa que la reacció tingui una energia d'activació més petita i, per tant, la reacció serà més ràpida (i.e. velocitat més alta)**.

[0,7 punts]

Opcional

En el gràfic l'energia de reactiu pot ser més gran o més petita que la de productes.



**Pregunta 7a**

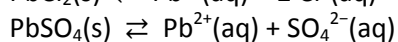
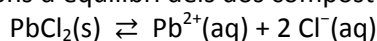
Calculem les concentracions de clorur i de sulfat a l'aigua del riu Llobregat, en M:

$$[\text{Cl}^-] = (298 \text{ mg Cl}^- / \text{L}) (1 \text{ g Cl}^- / 1000 \text{ mg Cl}^-) (1 \text{ mol Cl}^- / 35,5 \text{ g}) = 8,394 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (207 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}) (1 \text{ g SO}_4^{2-} / 1000 \text{ mg SO}_4^{2-}) (1 \text{ mol SO}_4^{2-} / 96 \text{ g SO}_4^{2-}) = 2,156 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,1 punts]

Reaccions d'equilibri dels dos compostos insolubles:



[0,2 punts]

Plantegem la constant de producte de solubilitat:

$$K_{ps} (\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

$$K_{ps} (\text{PbSO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

[0,2 punts]

Calculem la concentració de  $\text{Pb}^{2+}$  necessària perquè comenci a precipitar cada sal:

$$\text{PbCl}_2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = K_{ps} (\text{PbCl}_2) / [\text{Cl}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-5} / (8,394 \times 10^{-3})^2 = 0,227 \text{ M}$$

$$\text{PbSO}_4 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = K_{ps} (\text{PbSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-8} / 2,156 \times 10^{-3} = 7,42 \times 10^{-6} \text{ M}$$

[0,3 punts]

**El precipitat blanquinós és el  $\text{PbSO}_4$**  ja que necessitem menys concentració de  $\text{Pb}^{2+}$  perquè comenci a precipitar aquesta substància.

[0,2 punts]

**Pregunta 7b**Formulació: Hidròxid de calci:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 

[– 0,5 punts si no formulen bé]

Plantegem l'equilibri de solubilitat de l'hidròxid de calci:



Escriuim la constant de producte de solubilitat:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Calculem la concentració d'ions hidròxid a partir del pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-\text{pH}} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] &= 10^{-12,6} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 2,51 \times 10^{-13} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

A partir de la constant d'ionització de l'aigua ( $K_w$ ) tenim:

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{OH}^{-}] \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^{+}] \\ \Rightarrow [\text{OH}^{-}] &= 1,00 \times 10^{-14} / 2,51 \times 10^{-13} \\ \Rightarrow [\text{OH}^{-}] &= 3,98 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- És correcte si ho calculen a partir del pOH ( $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ ).

Calculem la concentració de calci a l'aigua del riu Llobregat, en M:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= (128 \text{ mg Ca}^{2+} / 1 \text{ L}) (1 \text{ g Ca}^{2+} / 1000 \text{ mg Ca}^{2+}) (1 \text{ mol Ca}^{2+} / 40,0 \text{ g}) = \\ &= 3,2 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

Calculem la constant de producte de solubilitat de l'hidròxid de calci:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = (3,2 \times 10^{-3}) (3,98 \times 10^{-2})^2 \\ K_{ps} &= 5,07 \times 10^{-6} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- Si indiquen la  $K_{ps}$  amb unitats es penalitza 0,1 punts.