

SÈIRE 1

L'alumne ha de respondre 5 preguntes (qüestions). Obligatòriament ha de respondre la 1, la 2 i la 3; escollir una entre la 4 i la 5, i escollir 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 un càlcul 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).

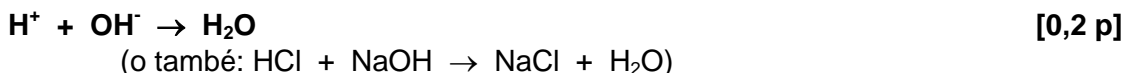
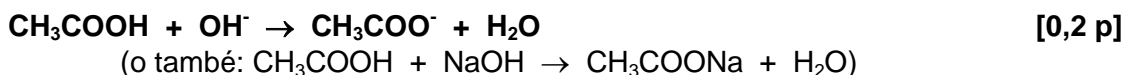
Un error en la formulació penalitza 0,5 punts en aquell apartat, com s'explicita en la pauta. En cap cas un apartat pot tenir una puntuació "negativa".

Pregunta 1.a)

Formulació. Àcid acètic: CH₃COOH
 Àcid clorhídric: HCl

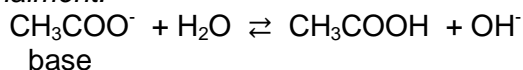
[– 0,5 p si no formulen bé els DOS compostos]

- *Es penalitza 0,5 p tant si s'equivoquen en la formulació d'un compost (HCl o CH₃COOH) o en els dos.*
- *La formulació incorrecta només penalitzarà en l'apartat "a" o en l'apartat "b".*

Reaccions de valoració**Valoració de l'àcid acètic:**

En el punt d'equivalència hem afegit una quantitat de base (NaOH) perquè tot l'àcid acètic reaccioni, sense que sobri NaOH. Tenim en la solució: ió acetat, (CH₃COO⁻), ió sodi i aigua. **El pH serà bàsic, ja que l'ió acetat és la base conjugada de l'àcid acètic (àcid feble) i amb aigua genera ions OH⁻.** [0,3 p]

Opcionalment:



- *És correcte si dedueixen que el pH en el punt d'equivalència és bàsic a partir de l'observació del gràfic A (meitat del salt bruscat de pH en la corba de valoració). Puntuació d'aquest subapartat: 0,3 p.*

Valoració de l'àcid clorhídric:

En el punt d'equivalència hem afegit una quantitat de base (NaOH) perquè tot l'àcid clorhídric reaccioni, sense que sobri NaOH. Tenim en la solució: ió clorur (Cl⁻), ió sodi i aigua. **El pH serà neutre, ja que l'ió clorur no actua de base ja que amb aigua no pot formar l'àcid clorhídric perquè és un àcid fort (no s'hidrolitza).**

[0,3 p]

- *És correcte si dedueixen que el pH en el punt d'equivalència és neutre a partir de l'observació del gràfic B (meitat del salt bruscat de pH en la corba de valoració). Puntuació d'aquest subapartat: 0,3 p.*

Pregunta 1.b)**Material i reactius per dur a terme la valoració****[0,4 p]**

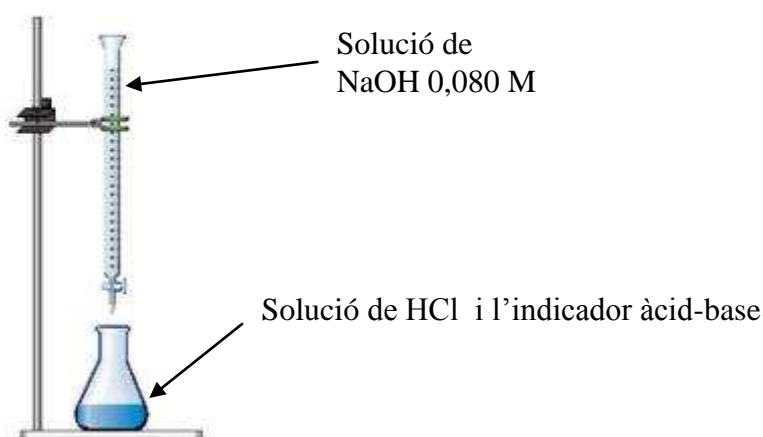
(a part de la solució de HCl i de la solució de NaOH 0,080 M).

- ✓ Bureta, amb un peu i pinça per subjectar-la.
 - ✓ Pipeta aforada de 25 mL, amb pera d'aspiració.
 - ✓ Erlenmeyer (o vas de precipitats).
 - ✓ Indicador àcid-base.
- *Es penalitzarà 0,1 p per cada un dels ítems que no hagin posat.*
 - *L'alumne pot afegir altres materials o reactius: embut per omplir la bureta, vas de precipitats per recollir el NaOH quan s'ensora o aigua destil·lada. No penalitzem cap dècima de punt si no els indiquen.*

Procediment per dur a terme la valoració**[0,6 p]**

- ✓ S'omple la bureta amb la solució de NaOH 0,080 M, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
 - ✓ S'ensora el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
 - ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 25,0 mL de la solució de HCl i els transvasem a l'erlenmeyer (o vas de precipitats). 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 a observar un canvi de color de la solució.
 - ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH gastat.
- *Es penalitzarà 0,1 p per cada un dels ítems que no hagin posat.*

Dibuix (opcional):



Pregunta 2.a)

Tenim la longitud d'ona: $\lambda = 589 \text{ nm}$

Freqüència de la radiació:

$$v = c / \lambda$$

[0,2 p]

Transformem les unitats de la longitud d'ona:

$$\lambda = 589 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m} / 1 \text{ nm}) = 5,89 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$v = (3,00 \times 10^8) / (5,89 \times 10^{-7})$$

$$v = 5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (\text{o Hz})$$

[0,3 p]

- *Si no transformen els nm a m es penalitza 0,2 p.*
- *Si no indiquen les unitats de la freqüència (o són errònies) es penalitza 0,2 p.*

Energia de la radiació:

$$E = h v$$

[0,2 p]

$$E = (6,63 \times 10^{-34}) \cdot (5,09 \times 10^{14})$$

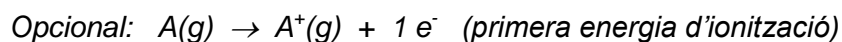
$$E = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

[0,3 p]

- *Cal acceptar el valor de freqüència trobada en l'apartat anterior (encara que sigui erroni).*
- *Si no indiquen les unitats de l'energia (o són errònies) es penalitza 0,2 p.*
- *També es pot calcular a partir de l'equació: $E = h c / \lambda$.*

Pregunta 2.b)**Definició de primera energia d'ionització****[0,4 p]**

La primera energia d'ionització és l'energia que cal subministrar a un element en estat gasós per arrencar un electró:



- Es penalitzarà 0,1 p pel fet de no explicitar que l'àtom ha d'estar en estat gasós.

Configuració electrònica del sodi**[0,2 p]**

Abans de la descàrrega d'alta energia: àtom de sodi (Na)

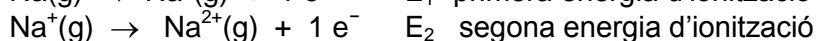
Na (Z=11, 11 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

Després de la descàrrega d'alta energia: ió de sodi (Na⁺)

Na⁺ (10 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6$

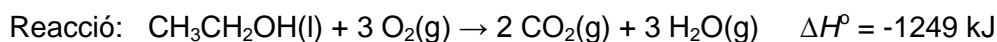
Comparació primera i segona energia d'ionització del sodi**[0,4 p]**

La segona energia d'ionització d'un element és l'energia que cal subministrar a un ió atòmic monopositiu (en estat gasós) per arrencar-hi un electró. Així, per al sodi tenim:



Arrencar l'electró del Na⁺(g) és més difícil que del Na(g), ja que l'electró del Na⁺(g) està en un orbital més intern (orbital 2p enlloc de 3s), de radi més petit, i, per tant, molt més atret pels protons del nucli.

⇒ La segona energia d'ionització (E₂) del sodi és més gran que la seva primera energia d'ionització (E₁).

Pregunta 3.a)

Dades: Massa d'etanol = 1,38 g
 Variació d'entalpia de la reacció (tal com està igualada) = -1249 kJ

Càlcul de la calor alliberada:

$\Delta H^\circ = q_p$ (on q_p és la calor de la reacció a pressió constant)

[0,1 p]

$$1,38 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \times (1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \times (-1249 \text{ kJ} / 1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -37,47 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \text{Calor despresa} = 37,47 \text{ kJ} \quad (\text{o } 37470 \text{ J})$$

[0,3 p]

- *No cal que en els factors de conversió escriguin la calor amb signe negatiu.*
- *És correcte si el resultat l'expressen en kJ o en J.*
- *Si no apliquen correctament la relació estequiomètrica entre els mols del reactiu i la calor alliberada es penalitza 0,3 p.*

Càlcul de la temperatura final de l'aigua:

Càlcul de la calor que es necessita per escalfar l'aigua: $q = C_e \cdot m \cdot \Delta T$

[0,2 p]

$$q = 37,47 \text{ kJ} \times (1000 \text{ J} / 1 \text{ kJ}) = 37470 \text{ J}$$

(és la calor alliberada per la combustió d'1,38 g d'etanol)

$$C_e (\text{aigua líquida}) = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{massa d'aigua} = m = V \times d = 300 \text{ cm}^3 \times (1,00 \text{ g} / 1 \text{ cm}^3) = 300 \text{ g}$$

$$\Delta T = (T_{\text{final}} - 15)$$

Substituint a l'equació:

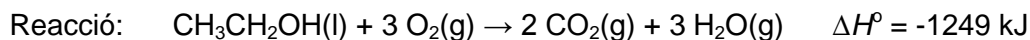
$$37470 = 4,18 \times 300 \times (t_{\text{final}} - 15)$$

$$37470 = 1254 t_{\text{final}} - 18810$$

$$\Rightarrow \text{Temperatura final: } t_{\text{final}} = 44,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

[0,4 p]

- *Es penalitzarà 0,2 p si no indiquen les unitats (o són errònies)*

Pregunta 3.b)

L'entalpia estàndard d'aquesta reacció està relacionada amb l'entalpia (o energia) dels enllaços trencats (reactius) i l'entalpia (o energia) dels enllaços formats (productes):

$$\Delta H^\circ = (\sum n_r E_{\text{trencats}}) - (\sum n_p E_{\text{formats}}) \quad \text{[0,2 p]}$$

En els reactius cal trencar:

1 enllaç C-C

1 enllaç C-O

1 enllaç O-H

5 enllaços C-H

3 x 1 enllaç O=O

[0,2 p]

En els productes cal formar:

2 x 2 enllaços C=O

3 x 2 enllaços O-H

[0,2 p]

$$\Delta H^\circ = [1 E_{\text{C-C}} + 1 E_{\text{C-O}} + 1 E_{\text{O-H}} + 5 E_{\text{C-H}} + 3 E_{\text{O=O}}] - [4 E_{\text{C=O}} + 6 E_{\text{O-H}}]$$

$$-1249 = [(1 \times 348) + (1 \times 360) + (1 \times 463) + (5 \times 412) + (3 \times E_{\text{O=O}})] - [(4 \times 797) + (6 \times 463)]$$

$$E_{\text{O=O}} = 495 \text{ kJ} \quad (\text{o } 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{[0,4 p]}$$

- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.

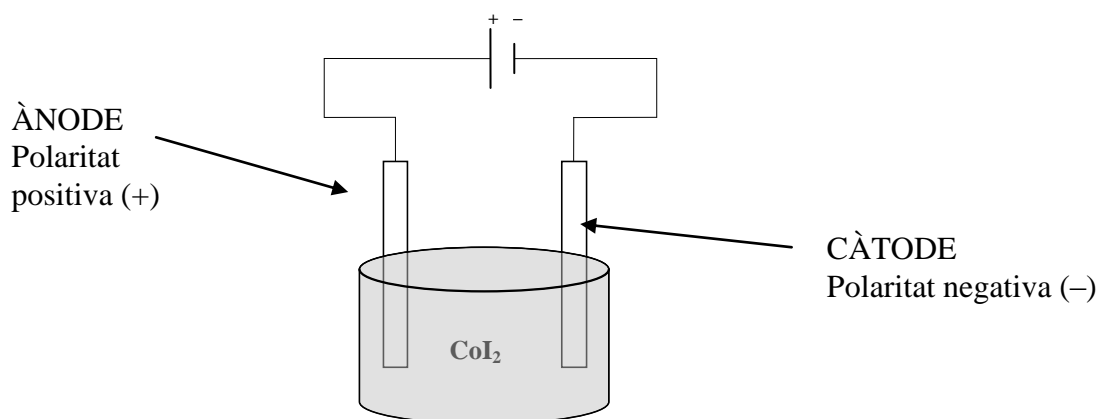
Pregunta 4a

Dibuix esquemàtic del procés d'electròlisi

[0,4 p]

Nom i polaritat dels elèctrodes

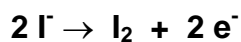
[0,2 p]



- Al dibuix esquemàtic s'ha de visualitzar una cel·la amb iodur de cobalt(II), dos elèctrodes i una pila externa connectada als dos elèctrodes.
- No és necessari indicar en quin elèctrode es forma el Co(s) i en quin el iode.
- El iodur de cobalt(II) es pot escriure en forma de sal (CoI_2) o en forma dissociada en ions (Co^{2+} i I^-).

Semireacció en l'elèctrode de polaritat positiva

[0,4 p]



- Si la semireacció no està ben igualada es penalitza 0,3 p.
- Si indiquen la reacció que té lloc en l'altre elèctrode (Co^{2+} a Co) no es puntuarà cap dècima (0 p de 0,4 p).

Pregunta 4.b)

Dades del procés electrolític:

Temps = 90 minuts

Intensitat de corrent = 1,8 A = 1,8 C / s

Reacció per dipositar el cobalt: $\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co(s)}$

Procediment 1 (factors de conversió)**[1,0 p]**

$$90 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) \times (1,8 \text{ C} / 1 \text{ s}) \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times \\ \times (1 \text{ mol Co} / 2 \text{ mol e}^-) \times (59,0 \text{ g Co} / 1 \text{ mol Co}) = 2,9713 \text{ g de Co}$$

Massa de cobalt = 2,97 g

- *Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.*
- *Si no utilitzen la relació estequiomètrica 1 a 2 entre mol de Co i mol d'electrons, **es penalitza 0,5 p.***

Procediment 2

$$\text{càrrega elèctrica} = 90 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) \times (1,8 \text{ C} / 1 \text{ s}) = 9720 \text{ C}$$

[0,3 p]

$$\text{mols d'electrons} = 9720 \text{ C} \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) = 0,1007253886 \text{ mols e}^-$$

[0,2 p]

$$\text{massa de cobalt} = 0,1007253886 \text{ mols e}^- \times (1 \text{ mol Co} / 2 \text{ mol e}^-) \times \\ \times (59,0 \text{ g Co} / 1 \text{ mol Co}) = 2,9713 \text{ g de Co}$$

Massa de cobalt = 2,97 g

[0,5 p]

- *Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.*

Pregunta 5.a)Reacció: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ **Càlcul de la constant d'equilibri en pressions**

Dades en equilibri:

Pressió total = 2,00 bar

Pressió parcial CO = 0,017 bar

Pressió parcial Cl_2 = 0,017 barExpressió de la constant d'equilibri: $K_p = (p_{\text{CO}} \times p_{\text{Cl}_2}) / (p_{\text{fosgen}})$ [0,3 p]

La pressió total es pot posar en funció de la pressió parcial de tots els gasos:

$$p = p_{\text{fosgen}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{Cl}_2} \Rightarrow p_{\text{fosgen}} = p - p_{\text{CO}} - p_{\text{Cl}_2}$$

$$p_{\text{fosgen}} = 2,00 - 0,017 - 0,017$$

$$p_{\text{fosgen}} = 1,966 \text{ bar}$$

En equilibri, la pressió parcial del fosgen és 1,996 [0,2 p]Substituint valors: $K_p = (0,017 \times 0,017) / (1,966)$

$$K_p = 1,47 \times 10^{-4}$$
 [0,2 p]

- Si expressen la constant amb unitats es penalitza 0,1 p.

Comparació entre K_p i K_c La relació entre K_p i K_c ve donada per l'expressió: $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$ Δv = diferència entre els coeficients estequiomètrics de productes i reactius gasosos.

$$\Delta v = (1 + 1) - (1) = 1$$

En ser Δv diferent de zero, K_p i K_c no tenen el mateix valor. [0,3 p]

Pregunta 5.b)**Efecte d'una disminució del volum del recipient en la dissociació del fosgen**

En disminuir el volum del recipient, augmenta la pressió en el seu interior. **La reacció es desplaçarà cap a on hi ha menys mols de gasos** (*coeficients estequiomètrics*) per tornar a una nova situació d'equilibri.

Mols de gasos reactius = 1

Mols de gasos productes = 1 + 1 = 2

Per tant, la reacció es desplaçarà cap l'esquerra (reactius), és a dir, es fabricarà més fosgen.

⇒ **La dissociació del fosgen serà menor.** [0,4 p]

Efecte de l'addició d'un catalitzador en la dissociació del fosgen

En afegir el catalitzador, les concentracions en equilibri de reactius i productes no s'alteren. El **catalitzador només modifica la cinètica de la reacció (velocitat)**, però no altera l'equilibri de la reacció.

⇒ **Per tant la dissociació del fosgen serà la mateixa.** [0,4 p]

Efecte d'una disminució del volum del recipient o de l'addició d'un catalitzador en la constant t'equilibri

La constant d'equilibri, K_p , **NOMÉS depèn de la temperatura.**

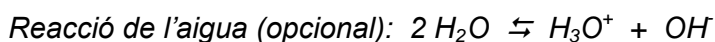
Si la temperatura es manté constant:

⇒ **la K_p no es modifica en cap dels dos casos.** [0,2 p]

Pregunta 6.a)**Formulació.** Hidròxid de coure(II): $\text{Cu}(\text{OH})_2$ **[– 0,5 p si no formulen bé]**Càlcul de la concentració de OH^- :

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

$$\text{pH} = 6,0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ M}$$



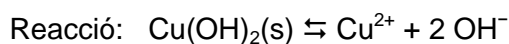
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-14} / 1,00 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-8} \text{ M}$$

[0,3 p]

- És correcte si primer calculen el pOH (a partir de: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$), i després calculen la concentració de OH^- .

Càlcul de la concentració de la concentració de Cu^{2+} 

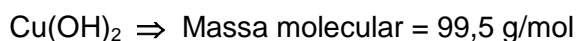
$$K_{\text{ps}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

[0,3 p]

$$[\text{Cu}^{2+}] = K_{\text{ps}} / [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,20 \times 10^{-20} / (1,00 \times 10^{-8})^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,20 \times 10^{-4} \text{ M}$$

[0,2 p]Càlcul de la massa de l'hidròxid de coure(II) dissolta

$$1 \text{ L} \times (2,20 \times 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} / 1 \text{ L}) \times (1 \text{ mol Cu}(\text{OH})_2 / 1 \text{ mol Cu}^{2+}) \times (99,5 \text{ g Cu}(\text{OH})_2 / 1 \text{ mol Cu}(\text{OH})_2) \times (1000 \text{ mg Cu}(\text{OH})_2 / 1 \text{ g Cu}(\text{OH})_2) = 21,89 \text{ mg}$$

 \Rightarrow Es poden dissoldre 21,89 mg de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**[0,2 p]**

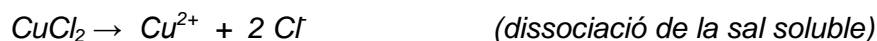
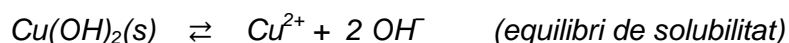
Pregunta 6.b)**Solubilitat del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en una solució de CuCl_2**

Raonament. La solubilitat de l'hidròxid de coure(II) disminuirà en presència de clorur de coure(II) ja que els ions Cu^{2+} que provenen de la dissociació del CuCl_2 provoquen el desplaçament de l'equilibri de solubilitat cap a l'esquerra (reactius), formant més precipitat –hidròxid de coure(II)–.

[0,3 p]

Opcional: Aquest fenomen s'anomena "efecte de l'ió comú".

Reaccions (opcional):



⇒ La solubilitat del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en aigua destil·lada serà més alta que en una solució aquosa de CuCl_2 .

[0,2 p]**Solubilitat del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en afegir amoníac (formació de complexos)**

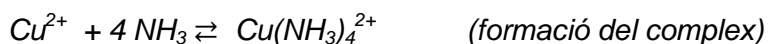
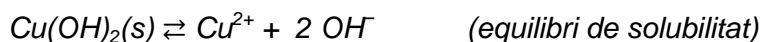
Raonament. La solubilitat de l'hidròxid de coure(II) augmentarà en presència d'amoníac, ja que aquest en reaccionar amb els ions Cu^{2+} provoca el desplaçament de l'equilibri de solubilitat cap a la dreta (productes), disminuint la quantitat de precipitat –hidròxid de coure(II)–.

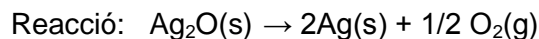
[0,3 p]

⇒ La formació de complexos de coure(II) augmenta la solubilitat del $\text{Cu}(\text{OH})_2$

[0,2 p]

Reaccions: opcional



Pregunta 7.a)**Càlcul de la variació d'entropia de la reacció**

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

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = [2 \cdot S^\circ(\text{Ag}(\text{s})) + 1/2 \cdot S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] - [1 \cdot S^\circ(\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}))]$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = [(2 \cdot 42,7) + (1/2 \cdot 205,1)] - [(1 \cdot 127,8)] = 60,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = 60,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.
- Si no expliciten la fórmula $\Delta S^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}})$ perquè directament substitueixen els valors d'entropia de cada substància, no es penalitza CAP dècima (puntuació d'aquest subapartat: 0,6 p).

Significat del signe de la variació d'entropia

[0,4 p]

A nivell microscòpic, l'entropia ens indica el grau de desordre d'un sistema.

Si: $S \uparrow \Rightarrow$ **desordre** \uparrow

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

Si la variació d'entropia d'una reacció és positiva (com ha sortit en el càlcul anterior):

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) > 0 \Rightarrow (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) > (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}})$$

\Rightarrow el desordre dels productes és superior al desordre dels reactius

- És correcte si en el raonament indiquen que el desordre dels productes és superior al dels reactius perquè en la reacció es forma un gas (oxigen), a partir d'un sòlid.

Pregunta 7.b)**Influència de la temperatura amb l'espontaneïtat de la reacció**

L'espontaneïtat, a p i T constant, depèn del signe l'energia lliure de la reacció, ΔG° :

Si $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ reacció espontània [0,2 p]

En el gràfic s'observa:

A T baixes: $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow$ reacció no espontània

A T altes: $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ reacció espontània

[0,3 p]

Reacció exotèrmica o endotèrmica: justificació**Justificació 1**

A p i T constants, la variació d'energia lliure d'una reacció, ΔG° , es pot calcular com:

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

En el gràfic tenim representats ΔG° (ordenada) i T (abscissa); per tant, la variació d'entalpia seria l'ordenada a l'origen de la recta.

\Rightarrow **segons el gràfic: ordenada a l'origen > 0**

\Rightarrow **$\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ Reacció endotèrmica [0,3 p]**

Justificació 2

A p i T constants, la variació d'energia lliure d'una reacció, ΔG° , es pot calcular com:

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

Del càlcul de la pregunta 7.a) hem vist que: $\Delta S^\circ > 0$

I en el gràfic es pot veure que a temperatures altes $\Rightarrow \Delta G^\circ < 0$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Segon terme negatiu: $T \Delta S^\circ < 0$ (T –en Kelvin– sempre és positiva)

Si el primer terme és positiu: $\Delta H^\circ > 0$

\Rightarrow A T altes aconseguirem que el segon terme sigui més gran que el primer (però negatiu) i que $\Delta G^\circ < 0$ (reacció espontània)

\Rightarrow **$\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ Reacció endotèrmica [0,3 p]**

Opcionalment:

Si tinguéssim $\Delta H^\circ < 0$ (amb $\Delta S^\circ > 0$), la reacció seria espontània per a qualsevol temperatura.

Això no concorda amb el gràfic, ja que observem que l'espontaneïtat ($\Delta G^\circ < 0$) depèn de la temperatura.

$\Rightarrow \Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ Reacció endotèrmica

SÈRIE 5

Pregunta 1a

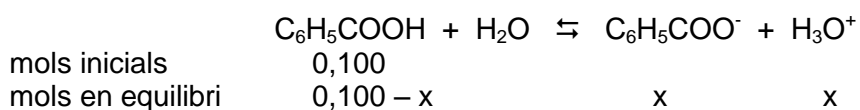
Dades inicials:

Massa d'àcid benzoic = 3,050 g

Volum de solució = 250 mL = 0,250 L

Massa molecular del àcid benzoic = $(6 \times 12) + (5 \times 1) + (12 + 16 \times 2 + 1) = 122 \text{ g/mol}$ Concentració inicial d'àcid benzoic = $(3,050 \text{ g} / 0,250 \text{ L}) \times (1 \text{ mol} / 122 \text{ g})$ **Concentració inicial d'àcid benzoic = 0,100 M****[0,1 p]**

Plantejament de l'equilibri àcid-base (volum 1 L):

**[0,1 p]**

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

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

Si $\text{pH} = 2,60 \Rightarrow$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,60} = 2,5119 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,2 p]

Per l'estequiometria de la reacció:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,5119 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,100 - x = 0,100 - 2,5119 \times 10^{-3} = 0,09749 \text{ M}$$

[0,2 p]Constant d'acidesa (K_a):

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-])}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

[0,2 p]

$$K_a = (2,5119 \times 10^{-3} \text{ M})^2 / (0,09749)$$

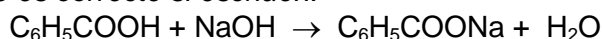
$$K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

[0,2 p]

- Si expressen la K_a amb unitats es penalitzarà 0,1 p

Pregunta 1b**Formulació. Hidròxid de sodi: NaOH****[- 0,5 p si no formulen bé]**Reacció de valoració: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ **[0,3 p]**

- *També és correcte si escriuen:*



A partir de la reacció igualada (estequiometria 1 a 1):

$$\text{NaOH} \quad V = 38,6 \text{ mL} = 0,0386 \text{ L}$$

$$(0,0386 \text{ L}) \times (0,115 \text{ mol / L}) = 0,004439 \text{ mol NaOH}$$

mol de NaOH gastats = mol inicials de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

$$\Rightarrow 0,004439 \text{ mol inicials de } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$$

[0,3 p]

Transformem els mols d'àcid benzoic a grams:

Massa molecular àcid benzoic = 122 g/mol

$$0,004439 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \times (122 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / 1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,541558 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$$

[0,1 p]

Volum de solució valorada d'àcid benzoic = 25,0 mL = 0,0250 L

Concentració de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ = (0,541558 g) / (0,025 L)

$$\Rightarrow \text{Concentració d'àcid benzoic} = 21,66 \text{ g L}^{-1} \text{ (o g/L)}$$

[0,3 p]

- *És correcte si ho fan amb factors de conversió.*
- *És correcte si utilitzen la fórmula: $M \times V = M' \times V'$ (perquè l'estequiometria de la reacció és 1 a 1).*
- *Si no indiquen les unitats de la concentració d'àcid benzoic (o són incorrectes) es penalitzarà 0,2 p.*

Pregunta 2aConcepte de velocitat de reacció**[0,3p]**

La velocitat de reacció indica com varia la concentració d'un reactiu o producte amb el temps.

Unitats de la velocitat de reacció**[0,2p]**Les unitats serien: **mol L⁻¹ s⁻¹**

- *Es correcte qualsevol unitat que impliqui: "concentració / temps"*

Equació de velocitat de la descomposició del N₂O₅:**[0,2p]**

Si la cinètica de la reacció és de primer ordre respecte al N₂O₅, vol dir que l'equació de velocitat és: **v = k [N₂O₅]**

Gràfic [N₂O₅] vs velocitat (raonament)**[0,3p]**

Per l'equació de velocitat podem deduir que el gràfic "velocitat en front de la concentració de N₂O₅" serà lineal i amb pendent positiu (l'augment de la concentració implica un augment de la velocitat).

⇒ **és correcte el gràfic C**

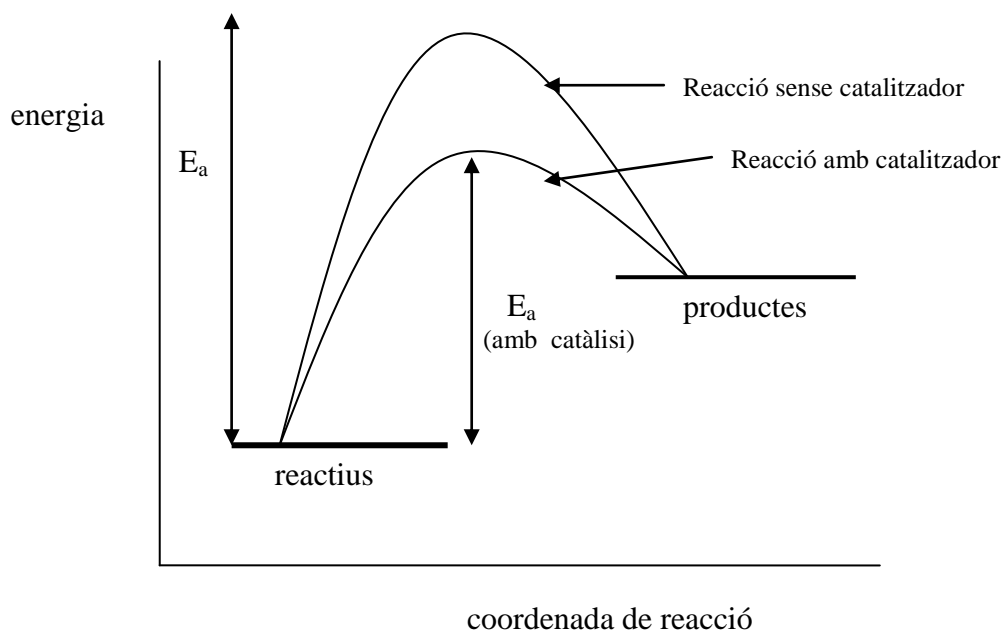
Pregunta 2bEfecte del catalitzador (model de l'estat de transició o complex activat)

La presència d'un catalitzador en la reacció fa augmentar la velocitat de la reacció. El catalitzador **modifica el mecanisme de reacció**, aconseguint que en el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació**. [0,2 p]

Raonament:**[0,3 p]**

Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de l'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.

Gràfic (opcional)

Efecte de la temperatura (model de col·lisions)

Un augment de temperatura de la reacció (a volum fix) fa **augmentar la velocitat de la reacció**. [0,2 p]

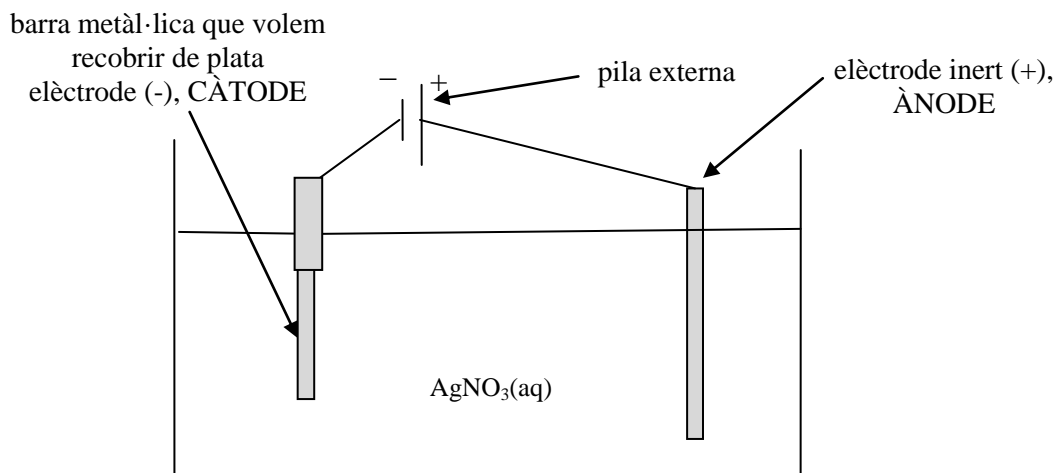
Raonament**[0,3 p]**

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.

Pregunta 3a

Muntatge experimental del procés electrolític, elèctrodes i polaritats

[0,7 p]



Cel·la electrolítica

- Cal que es visualitzi la cel·la electrolítica amb: un elèctrode inert, la barra metàl·lica que fa d'elèctrode, la dissolució aquosa de AgNO₃ i la pila externa (o bateria) connectada als dos elèctrodes.
- Cal que es visualitzin les polaritats dels elèctrodes i s'indiqui quin elèctrode és el càtode i quin l'ànode.

Elèctrode on col·loquem la barra metàl·lica per recobrir-la de plata (justificació)

[0,3 p]

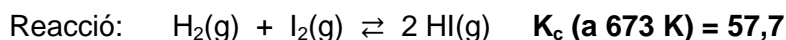
Volem que la **reducció de l'ió Ag⁺ a Ag** es produeixi en l'elèctrode on hi tenim la barra metàl·lica.

⇒ una reacció de reducció sempre té lloc en el càtode

⇒ **La barra metàl·lica la col·loquem en el càtode.**

- També és correcte si justifiquen que la barra ha d'estar en l'elèctrode negatiu ja que per la reacció Ag⁺ a Ag necessitem electrons.

Pregunta 3bMassa de Ag que volem depositar en el càtode**[0,3 p]**Superfície de la barra = 20 cm^2 Gruix que volem depositar = $2 \text{ mm} = 0,2 \text{ cm}$ Densitat de la Ag = $10,5 \text{ g/cm}^3$ Massa de Ag = $(20 \text{ cm}^2 \times 0,2 \text{ cm}) \times (10,5 \text{ g} / 1 \text{ cm}^3) = 42,0 \text{ g}$ Temps per a dur a terme del procés electrolític:**[0,7 p]** $I = 5 \text{ A} = 5 \text{ C} / \text{s}$ Massa a dipositar de Ag = $42,0 \text{ g}$ Massa atòmica (Ag) = $107,8 \text{ g} / \text{mol}$ $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} / \text{mol}$ Reacció de reducció: $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$ $42,0 \text{ g Ag} \times (1 \text{ mol Ag} / 107,8 \text{ g Ag}) \times (1 \text{ mol e}^- / 1 \text{ mol Ag}) \times (9,65 \cdot 10^4 \text{ C} / 1 \text{ mol e}^-) \times (1 \text{ s} / 5 \text{ C}) = 7519,5 \text{ s}$ **⇒ Necessitem 7519,5 segons**

Pregunta 4a

Dades.

Temperatura = 673 K

Volum del reactor = 50,0 L

Tenim: 1,0 mol H_2

1,0 mol I_2

2,0 mol HI

Raonament de si la mescla es troba en equilibri

Raonament 1: a partir de la K_p

Expressió de la constant d'equilibri, K_p

$$K_p = (p_{\text{HI}})^2 / (p_{\text{hidrogen}} \times p_{\text{iode}})$$

[0,2 p]

Equació dels gasos ideals (en mescles): $p_i V = n_i R T$

Calculem les pressions parcials inicials de cada substància:

$$p_{\text{HI}} = (n_{\text{HI}} R T) / V = (2,0 \times 0,082 \times 673) / 50,0 = 2,20744 \text{ atm}$$

$$p_{\text{hidrogen}} = (n_{\text{hidrogen}} R T) / V = (1,0 \times 0,082 \times 673) / 50,0 = 1,10372 \text{ atm}$$

$$p_{\text{iode}} = (n_{\text{iode}} R T) / V = (1,0 \times 0,082 \times 673) / 50,0 = 1,10372 \text{ atm}$$

[0,2 p]

Calculem el valor de Q (mateixa expressió que la K_p , però substituint les pressions parcial en equilibri per les inicials):

$$Q = (2,20744)^2 / [(1,10372) \times (1,10372)] \Rightarrow Q = 4,0$$

[0,1 p]

Comparem la Q (4,0) amb la K_p (57,7): $Q \neq K_c$

\Rightarrow **La reacció no està en equilibri**

[0,2 p]

Raonament 2: a partir de la K_c

Expressió de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2])$$

[0,1 p]

De l'expressió: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$\Delta n = (\text{mols de gasos productes}) - (\text{mols de gasos reactius})$

$$\Delta n = (2) - (1 + 1) = 0$$

$$\Rightarrow K_c = K_p \Rightarrow K_c \text{ (a 673 K) = 57,7}$$

[0,1 p]

Calculem les concentracions inicials de cada substància:

$$[\text{HI}] = n_{\text{HI}} / V = 2,0 / 50,0 = 0,040 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = n_{\text{hidrogen}} / V = 1,0 / 50,0 = 0,020 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = n_{\text{iode}} / V = 1,0 / 50,0 = 0,020 \text{ M}$$

[0,2 p]

Calculem el valor de Q (mateixa expressió que la K_c , però substituint les concentracions en equilibri per les inicials):

$$Q = \frac{[(0,040)^2]}{[(0,020) \cdot (0,020)]} \Rightarrow \mathbf{Q = 4,0}$$

[0,1p]

Comparem la Q amb la K_c : $Q \neq K_c$

\Rightarrow **La reacció no està en equilibri**

[0,2 p]

Raonament de com evolucionarà la reacció amb els temps

[0,3 p]

$Q < K$ La reacció ha de desplaçar-se cap a reactius o cap a productes per tal que quan s'arribi a l'equilibri es compleixi: $Q = K$

La reacció avançarà cap a la dreta (productes), augmentant la concentració dels productes (HI), i disminuint la concentració dels reactius (H_2 i I_2) per augmentar el valor de la Q, fins que s'iguali amb el valor de la K (K_c ó K_p) i s'arribi a l'equilibri.

Pregunta 4bReacció exotèrmica o endotèrmica (justificació)**[0,5 p]****Una reacció exotèrmica desprèn calor i una reacció endotèrmica absorbeix calor.**

De la taula "temperatura vs K_p " es pot observar que a l'augmentar la temperatura disminueix la K_p .

Un augment de temperatura implica que estem aportant més calor; si la K_p disminueix vol dir que la calor afavoreix que es formin més reactius i menys productes.

⇒ la calor està afavorint la reacció cap a l'esquerra (reactius)

⇒ la reacció cap a la dreta (formació de HI) s'afavoreix traient calor (baixant la temperatura).

⇒ **la reacció $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ és exotèrmica**

Efecte de la pressió en el rendiment de la reacció (justificació)**El rendiment d'una reacció augmenta si es formen més quantitat de productes.****[0,1 p]****Quan la pressió total del recipient augmenta, la reacció es desplaça cap a on hi ha menys mols de gasos (coeficients estequiomètrics) per tal d'assolir un nou estat d'equilibri.****[0,2 p]**

En la reacció: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

El nombre de mols de gasos (coeficients estequiomètrics) és el mateix en reactius i productes:

$$n_{\text{reactius}} = 1 + 1 = 2$$

$$n_{\text{productes}} = 2$$

En aquesta reacció, **la pressió no afecta a l'equilibri** i no desplaça la reacció ni cap a reactius ni cap a productes.

⇒ **En aquesta reacció, la pressió no afecta al rendiment de la reacció.**

[0,2 p]

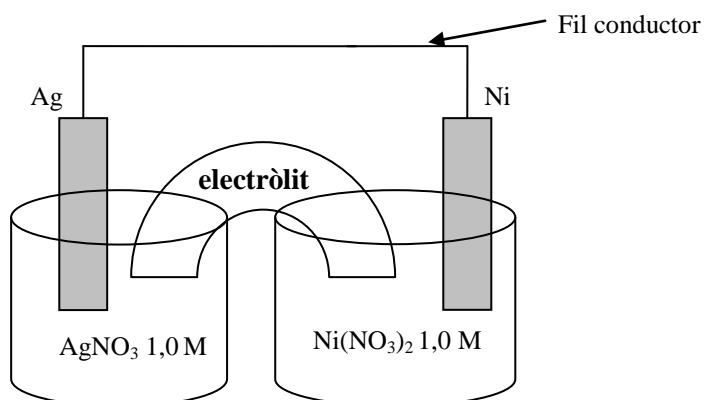
Pregunta 5a

Muntatge experimental de la pila i material necessari:

Pels reactius que tenim hem de muntar una pila amb els parells redox Ag^+/Ag i Ni^{2+}/Ni .

- Necessitem dos vasos de precipitats: en un hi posem la solució de AgNO_3 1,0 M i en l'altra la solució de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M. Hi col·loquem, respectivament, una làmina de Ag i una làmina de Ni parcialment submergits (elèctrodes). [0,4 p]
- Es connecten la làmina de Ag i la làmina de Ni mitjançant un fil conductor. [0,1 p]
- El circuit es tanca col·locant un pont salí: tub que connecta els dos vasos i que conté la solució de KNO_3 3,0 M. [0,3 p]

El dibuix següent és opcional.



- *Es considera correcte (però no és necessari fer-ho) si es col·loca un voltímetre (potenciòmetre) en el fil conductor que uneix l'elèctrode de Ag i l'elèctrode de Ni.*

Nomenclatura dels elèctrodes i semireaccions:

[0,2 p]

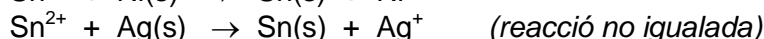
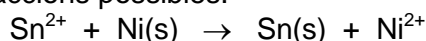
Càtode (làmina de plata): $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

Ànode (làmina de Ni): $\text{Ni}(\text{s}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Pregunta 5bReactius per formar Sn(s)

Per obtenir Sn sòlid cal fer reaccionar la solució de $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ amb Ni(s) o Ag(s). **[0,2 p]**

Reaccions possibles:



- Les reaccions es poden escriure amb l'ió Sn^{2+} o amb la sal $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.

Justificació: Cal saber el signe de E°

Si $E^\circ > 0 \Rightarrow$ reacció espontània

[0,2 p]

Possibilitat 1: Calcular els valor de E° per les dues reaccions

Per la primera reacció (Sn^{2+} amb Ni):

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CATODE}} - E^\circ_{\text{ANODE}} = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$$

$$E^\circ = (-0,14) - (-0,26) = 0,12 \text{ V} > 0 \Rightarrow \text{Espontània}$$

Per la segona reacció (Sn^{2+} amb Ag):

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CATODE}} - E^\circ_{\text{ANODE}} = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E^\circ = (-0,14) - (0,80) = -0,94 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{No espontània}$$

Cal fer reaccionar $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ amb Ni(s)

[0,4 p]

Possibilitat 2: Perquè E° sigui positiu cal que l'espècie que es redueix (Sn) tingui un potencial més alt que la que s'oxida (Ni o Ag). Això succeeix amb el níquel.

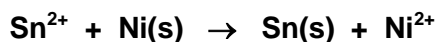
$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) > E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \Rightarrow \text{reacció espontània}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \Rightarrow \text{reacció no espontània}$$

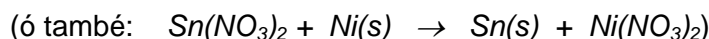
Cal fer reaccionar $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ amb Ni(s)

[0,4 p]

Equació de la reacció per formar Sn(s)

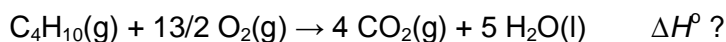


[0,2 p]



Pregunta 6a

Reacció de combustió del butà:

Càlcul de l'entalpia de la reacció (ΔH°)

Relacionem l'entalpia de la reacció amb l'entalpia de formació de reactius i productes:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{\text{f, productes}}) - (\sum n_r \Delta H^\circ_{\text{f, reactius}}) \quad \text{[0,1 p]}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [4 \times \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2) + 5 \times \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})] - [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{butà}))]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(4 \times -393,5) + (5 \times -285,8)] - [(1 \times -126,2)]$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{reacció}} = \mathbf{-2876,8 \text{ kJ}} \quad (\text{ó } -2876,8 \text{ kJ/mol}) \quad \text{[0,2 p]}$$

- *Si no indiquen les unitats de la entalpia de reacció (o són incorrectes) es penalitzarà 0,1 p*

Massa de butà que cal per escalfar l'aigua.

$$\text{massa d'aigua} = 100 \text{ L} \times (1 \text{ kg} / 1 \text{ L}) = 100 \text{ kg}$$

$$\Delta T = (85 - 15) = 70^\circ\text{C}$$

$$q = C_e m \Delta T \quad \text{[0,2 p]}$$

$$q = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 70^\circ\text{C} \times 100 \text{ kg} = 29260000 \text{ J} = 2,926 \times 10^7 \text{ J}$$

$$q = 2,926 \times 10^7 \text{ J} \times (1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J}) = 2,926 \times 10^4 \text{ kJ} \quad \text{[0,2 p]}$$

$$\Delta H_{\text{comb}} \text{ metà} = -2876,82 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{A pressió constant: } q = \Delta H = -2876,8 \text{ kJ/mol} \quad (\text{calor alliberada}) \quad \text{[0,1 p]}$$

$$\text{Massa molecular del butà} = (4 \times 12) + (10 \times 1) = 58 \text{ g/mol}$$

$$2,926 \times 10^4 \text{ kJ} \times (1 \text{ mol butà} / 2876,8 \text{ kJ}) \times (58,0 \text{ g butà} / 1 \text{ mol butà}) = 589,9 \text{ g butà}$$

$$\mathbf{\text{Massa de butà} = 589,9 \text{ g}} \quad \text{[0,2 p]}$$

Pregunta 6b

Reacció de combustió del butà: $C_4H_{10}(g) + 13/2 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 5 H_2O(l)$

Signe de la variació d'entropia

[0,5 p]

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 (4 molècules) que en els reactius (7,5 molècules).

\uparrow molècules de gasos $\Rightarrow \uparrow$ desordre $\Rightarrow S^\circ \uparrow$

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

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

$\Delta S^\circ < 0$

Espontaneïtat de la reacció a temperatures molt altes

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

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

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

En la reacció de combustió del butà 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.

Si la temperatura és molt alta, el segon terme (positiu) pot superar al primer (negatiu); en aquestes condicions ΔG° serà positiva, i la reacció no serà espontània.

\Rightarrow La reacció **no és espontània** a temperatures molt altes. [0,2 p]

Pregunta 7aConcepte d'energia d'ionització**[0,4p]**

L'energia d'ionització és l'energia que cal subministrar a un element en estat gasós per arrencar un electró:

Justificació energia d'ionització entre gas noble i element alcalí següent**[0,6 p]**

En el gràfic s'observa que els gasos nobles, per exemple el He o el Ne, tenen molta més energia d'ionització que l'element alcalí següent (Li o Na).

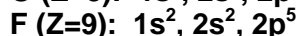
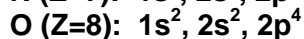
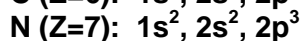
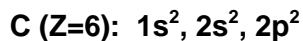
Els gasos nobles, en l'estructura electrònica, tenen plena la darrera capa: ns^2, np^6 ; l'element alcalí següent té un electró més que es situa en la següent capa: $ns^2, np^6, (n+1)s^1$

Els gasos nobles, pel fet de tenir el darrer orbital complet d'electrons fa que **costi molt arrencar-ne un** i, per tant, aquests elements tenen valors de la primera energia d'ionització molt alta, comparada amb els altres elements de la taula periòdica.

L'element alcalí següent té el darrer electró en una capa superior més allunyada del nucli; la força d'atracció dels electrons i protons depèn inversament de la distància en que es trobin. En l'element alcalí tenim menys atracció dels protons envers l'electró més extern i, per tant, és més fàcil d'arrencar l'electró i tindrem una energia d'ionització inferior.

Pregunta 7bConfiguració electrònica**[0,2 p]**

Configuracions electròniques dels elements carboni a fluor:

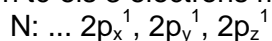
Justificació de l'augment d'energia d'ionització en avançar en el segon període**[0,5 p]**

La energia d'ionització augmenta quan avancem en aquest segon període (passem del C al F), i això vol dir que cal donar més energia per arrencar l'electró que sempre es troba en l'orbital 2p.

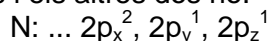
Els elements del segon període tenen els electrons més externs sempre en la capa 2, però en avançar en el període tenim més protons i electrons, i **aquest augment de càrrega elèctrica fa que augmenti l'atracció elèctrica entre ells i disminueixi el radi; això provoca que costi més arrencar l'electró i augmenti l'energia d'ionització.**

Justificació de la disminució d'energia d'ionització en passar del N a l'O**[0,3 p]**

El nitrogen té els 3 electrons més externs en els 3 orbitals 2p, totalment desparellats:



L'oxigen té els 4 electrons més externs en els 3 orbitals 2p; dos electrons estan aparellats i els altres dos no:



La força de repulsió entre aquest dos electrons aparellats fa que el radi de l'oxigen sigui una mica superior al radi del nitrogen; l'atracció elèctrica entre protons i electrons en l'oxigen disminueix, i això provoca que costi menys arrencar l'electró i disminueixi l'energia d'ionització.