



## **SÈRIE 5**

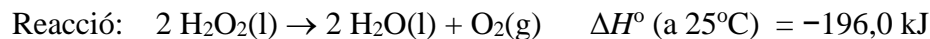
*L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3; ha de triar-ne una entre la 4 i la 5, i una entre la 6 i la 7.*

*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 1a



Calculem l'entropia de la reacció a partir de les entropies absolutes:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ (\text{productes}) - \sum n_r S^\circ (\text{reactius}) \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\Delta S^\circ = [(2 \times S^\circ_{\text{aigua}}) + (1 \times S^\circ_{\text{oxigen}})] - [(2 \times S^\circ_{\text{aigua oxigenada}})]$$

$$\Delta S^\circ = [(2 \times 70,0) + (1 \times 205,0)] - [(2 \times 109,6)]$$

$$\Delta S^\circ = 125,8 \text{ J / K} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Esponaneïtat: càlcul de l'energia lliure de la reacció

L'esponaneïtat depèn de l'energia lliure de la reacció,  $\Delta G^\circ$ .

L'energia lliure de la reacció, a  $p$  i  $T$  constant, es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  [0,1 p]

Dades:  $\Delta H^\circ = -196,0 \text{ kJ}$

$$\Delta S^\circ = 125,8 \text{ J / K}$$

Homogeneïtzem les unitats, passant-les de kJ a J (entalpia) o de J a kJ (entropia):

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = 125,8 \text{ J/K} = 0,1258 \text{ kJ / K} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Calculem la variació d'energia lliure de la reacció:

$$\Delta G^\circ(\text{reacció}) = (-196) - [298 \times (0,1258)]$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ(\text{reacció}) = -233,5 \text{ kJ} < 0$$

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

$\Rightarrow$  La reacció és espontània en condicions estàndard i  $25^\circ\text{C}$  [0,2 p]

- *No cal arribar al càlcul concret de l'energia lliure mentre indiquin que el valor surt negatiu.*
- Ho poden raonar de forma qualitativa:  
 $\Rightarrow$  en una reacció química en què  $\Delta H^\circ < 0$  i  $\Delta S^\circ > 0$ , la reacció serà espontània a qualsevol temperatura.



**Pregunta 1b**

Concepte de catalitzador:

**[0,4 p]**

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de la reacció.

Com intervé la catalasa (catalitzador) en la cinètica de la reacció:

**[0,6 p]**

La catalasa modifica el mecanisme de la reacció, i aconseguix que en el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació**.

Justificació: han de fer servir UN del dos models

**Justificació 1 (model cinètic de l'estat de transició o complex activat)**

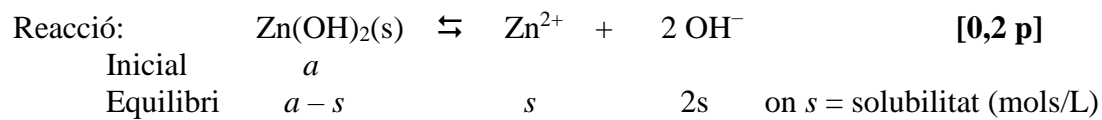
Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat, la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o l'energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

**Justificació 2 (model cinètic de col·lisions)**

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.



**Pregunta 2a**



Expressió de la constant de solubilitat:

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

Introduïm la solubilitat a l'expressió anterior:

$$K_{\text{ps}} = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad [0,3 \text{ p}]$$

$$s = (K_{\text{ps}} / 4)^{1/3}$$

$$s = (3,3 \times 10^{-17} / 4)^{1/3}$$

$$\Rightarrow s \text{ (solubilitat)} = 2,02 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad [0,3 \text{ p}]$$



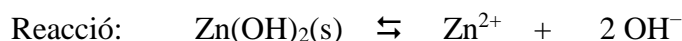
**Pregunta 2b**

Calculem la concentració màxima de  $Zn^{2+}$  (en mol/L) que volem en l'aigua residual

$$(800 \text{ mg } Zn^{2+}) / (1 \text{ m}^3 \text{ de solució}) \times (1 \text{ g } Zn^{2+} / 1000 \text{ mg } Zn^{2+}) \times (1 \text{ mol } Zn^{2+} / 65,4 \text{ g } Zn^{2+}) \times \\ \times (1 \text{ m}^3 \text{ solució} / 1000 \text{ dm}^3 \text{ solució}) \times (1 \text{ dm}^3 \text{ solució} / 1 \text{ L solució}) =$$

$$= \mathbf{1,223 \cdot 10^{-5} \text{ mol / L de } Zn^{2+}} \quad \mathbf{[0,2 \text{ p}]}$$

Calculem la concentració de  $OH^-$



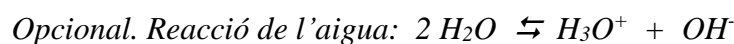
Expressió de la constant de solubilitat:  $K_{ps} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2$

Obtenim la concentració de  $OH^-$  perquè es compleixi la  $K_{ps}$  amb la concentrada màxima de  $Zn^{2+}$  que volem a la solució (la solució estaria saturada):

$$[OH^-] = (K_{ps} / [Zn^{2+}])^{1/2} = (3,3 \times 10^{-17} / 1,223 \cdot 10^{-5})^{1/2}$$

$$[OH^-] = \mathbf{1,6426 \times 10^{-6} \text{ mol/L}} \quad \mathbf{[0,5 \text{ p}]}$$

Calculem el pH



$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = K_w / [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,6426 \cdot 10^{-6} = 6,088 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

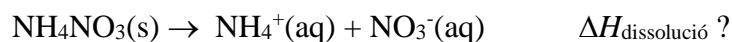
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 6,088 \times 10^{-9}$$

$$\mathbf{pH = 8,2} \quad \mathbf{[0,3 \text{ p}]}$$

- És correcte si calculen el  $pOH$  a partir de la concentració d'ions hidròxid, i després el  $pH$  amb l'equació:  $pH + pOH = 14$ .



**Pregunta 3a**



Procediment experimental per determinar  $\Delta H_{\text{dissolució}}$ :

En un calorímetre hi col·loquem un determinat volum d'aigua (o una determinada massa d'aigua) i mesurem la temperatura inicial. Posteriorment, afegim una determinada massa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sòlid al calorímetre. Agitem ràpidament la mescla per dissoldre tot el sòlid, tapem el calorímetre i esperem un temps fins que la temperatura que ens marca el termòmetre deixi de baixar (s'estabilitzi). Mesurem aquesta temperatura final.

**[0,4 p]**

- *Suposem que el calorímetre no absorbeix calor (aquesta consideració no cal que s'expliciti)*

Material:

- Calorímetre (per exemple un vas de plàstic amb tapa i aïllat).
- Termòmetre.
- Balança (i pipeta o proveta si mesurem el volum d'aigua).

**[0,3 p]**

Mesures experimentals que necessitem

- Massa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i massa o volum de l'aigua.
- Temperatura inicial de l'aigua, i temperatura final de la solució una vegada s'ha estabilitzat.

**[0,2 p]**

Altres dades que necessitem per calcular la  $\Delta H_{\text{dissolució}}$

- Capacitat calorífica de la solució

**[0,1 p]**

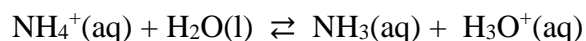


**Pregunta 3b**

Solució formada: àcida, neutra o bàsica? Justificació (model Bronsted- Lowry) [0,7 p]

Reacció de dissolució de la sal:  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

Dels dos ions,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ , **només té reacció d'hidròlisi l'ió amoni,  $\text{NH}_4^+$** . Aquest ió, segons el model de Bronsted-Lowry, **actua com a àcid i amb aigua cedeix  $\text{H}^+$  generant ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que fa que la solució final sigui àcida** (a més de formar amoníac, que és la base feble conjugada).



solució àcida

*Opcional: l'ió nitrat no té ni caràcter àcid ni bàsic; si amb aigua captés ions  $\text{H}^+$  generariem un àcid fort ( $\text{HNO}_3$ ), però aquest no es forma mai en solució aquosa.*

Com es modificaria el pH de la solució si doblem la quantitat de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [0,3 p]

Tenim l'equilibri següent de l'ió amoni en aigua:



Si en una reacció en equilibri augmentem la quantitat d'un reactiu, la reacció es desplaça cap a la formació de productes. En aquesta reacció, si dissolem més massa de nitrat d'amoni, estem augmentant la concentració d'ions amoni, els quals generen una concentració més alta d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

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

Si  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  augmenta  $\Rightarrow$  **pH disminueix**



### Pregunta 4a

Justificar quin fotó té més energia (es pot fer de forma qualitativa o quantitativa)

#### Raonament 1 (qualitatiu)

L'equació de Planck ens diu que l'energia d'un fotó és proporcional a la seva freqüència:  $E = h \nu$

La relació entre la freqüència ( $\nu$ ) d'una radiació i la seva longitud d'ona ( $\lambda$ ) és:

$$\nu = c / \lambda$$

Per tant: **com més petita és la longitud d'ona d'un fotó, més alta és la seva freqüència i més alta és la seva energia.** [0,3 p]

⇒ **El fotó que absorbeix el pigment crisopsina (485 nm) té més energia** que el fotó que absorbeix el pigment porfiropsina (523 nm). [0,2 p]

#### Raonament 2 (quantitatiu)

Partim de l'equació de Planck i de la relació entre la freqüència ( $\nu$ ) d'una radiació i la seva longitud d'ona ( $\lambda$ ):

$$E = h \nu \quad \nu = c / \lambda \quad [0,3 p]$$

L'energia dels dos fotons es poden calcular amb l'equació:  $E = h c / \lambda$

Energia del fotó que absorbeix el pigment porfiropsina:  $\lambda = 523 \text{ nm} = 523 \times 10^{-9} \text{ m}$   
 $E (\text{porfiropsina}) = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 / 523 \times 10^{-9} = 3,8 \times 10^{-19} \text{ J}$

Energia del fotó que absorbeix el pigment crisopsina:  $\lambda = 485 \text{ nm} = 485 \times 10^{-9} \text{ m}$   
 $E (\text{crisopsina}) = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 / 485 \times 10^{-9} = 4,1 \times 10^{-19} \text{ J}$

⇒ **El fotó que absorbeix el pigment crisopsina (485 nm) té més energia** que el fotó que absorbeix el pigment porfiropsina (523 nm). [0,2 p]

Quin color veuran millor els peixos d'aigües marines profundes

[0,5 p]

Aquests peixos tenen el pigment crisopsina, que absorbeix quan  $\lambda = 485 \text{ nm} = 485 \times 10^{-9} \text{ m}$ .

Calculem la freqüència d'aquesta radiació per esbrinar, amb l'ajut de la taula, a quin color correspon aquesta radiació.

$$\nu = c / \lambda = 3,00 \times 10^8 / 485 \times 10^{-9}$$

$$\nu = 6,19 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ó } 6,19 \times 10^{14} \text{ Hz})$$

Taula. Freqüència entre  $7,00 \times 10^{14}$  i  $6,00 \times 10^{14}$ : radiació de color blau

⇒ **Els peixos d'aigües marines profundes veuen millor el color blau.**





**Pregunta 4b**

**Absorció de radiació visible**

**[0,5 p]**

Quan una molècula absorbeix radiació visible (Vis) es produeixen **canvis d'energia electrònica de la molècula** (canvis d'energia dels electrons externs de la molècula). L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia electrònica a un nivell excitat.

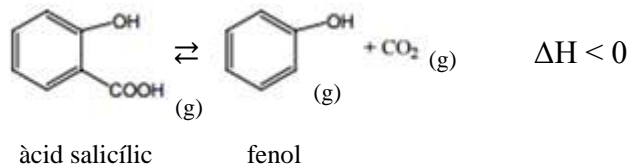
**Absorció de radiació infraroja**

**[0,5 p]**

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja (IR) es produeixen **canvis d'energia vibracional de la molècula** (canvis en la vibració dels enllaços de la molècula). L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.



Pregunta 5a



Expressió de la constant d'equilibri en concentracions:

$$K_c = [\text{fenol}] \times [\text{CO}_2] / [\text{àcid salicílic}] \quad [0,2 \text{ p}]$$

Quantitat formada de CO<sub>2</sub> gasós:

Dades: Volum reactor = 50 mL.

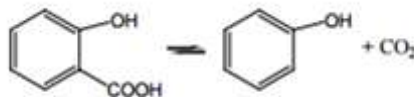
Mols inicials d'àcid salicílic = 0,3453 g / 138,12 g/mol = 0,0025.

Volum en equilibri de CO<sub>2</sub> = 48,9 mL = 0,0489 L (a 1,0 atm i 298 K).

$$pV = n RT \quad \Rightarrow \quad n = pV / RT = (1,0 \times 0,0489) / (0,082 \times 298)$$

$$\Rightarrow \quad n = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mols de CO}_2 \text{ en equilibri} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Plantejament de l'equilibri:



mols inicials	0,0025	0	0	
mols en equilibri	0,0025 - x	x	x	[0,1 p]

Càlcul de la constant d'equilibri

Hem calculat els mols de CO<sub>2</sub> en equilibri (x):  $\Rightarrow x = 2,00 \times 10^{-3} = 0,00200$ .

Les concentracions en equilibri de les tres substàncies en el volum del reactor (50 mL, és a dir, 0,050 L) són les següents:

$$[\text{àcid salicílic}] = (0,0025 - x) / (0,050) = (0,0025 - 0,00200) / 0,050 = 0,0100 \text{ M}$$

$$[\text{fenol}] = (x) / (0,050) = (0,00200) / (0,050) = 0,0400 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = (x) / (0,050) = (0,00200) / (0,050) = 0,0400 \text{ M}$$

$$K_c = [\text{fenol}] \times [\text{CO}_2] / ([\text{àcid salicílic}])$$

$$\Rightarrow K_c = (0,0400) \times (0,0400) / (0,0100)$$

$$K_c = 0,16 \quad [0,5 \text{ p}]$$

- Es penalitza amb 0,2 p. si expressen la constant d'equilibri amb unitats.



**Pregunta 5b**

Variable volum (mantenim la temperatura): raonament

**[0,5 p]**

Una modificació del volum (de 50 a 100 mL), mantenint la temperatura a 473 K, modifica la pressió total en el recipient que conté tots els compostos en forma gasosa, i això pot afectar l'equilibri.

Si el volum augmenta, la pressió total del recipient disminueix i la reacció es desplaça cap a on hi ha més mols de gasos (coeficients estequiòmètrics).

En aquesta reacció, en els productes tenim més mols de gasos ( $1+1=2$ ) que en els reactius (1).

**⇒ Un augment de volum del reactor fa que la reacció es desplaci cap a productes i, per tant, es descompon més quantitat d'àcid salicílic.**

Variable temperatura (mantenint el volum): raonament

**[0,5 p]**

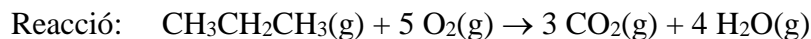
La reacció és exotèrmica ( $\Delta H < 0$ ). Això vol dir que desprèn calor per formar productes (desplaçament de l'equilibri cap a la dreta), i n'absorbeix quan forma reactius (desplaçament de l'equilibri cap a l'esquerra).

Si augmentem la temperatura (de 473 a 550 K) mantenint el volum del reactor en 50 mL, estem subministrant més calor i afavorim que la reacció absorbeixi calor i es desplaci cap a l'esquerra (reactius).

**⇒ Un augment de la temperatura del reactor farà que la reacció es desplaci cap als reactius i, per tant, es descompongui menys quantitat d'àcid salicílic.**



**Pregunta 6a**



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):

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

En els reactius cal trencar:

2 enllaços C-C  
8 enllaços C-H  
5 enllaços O=O (5 molècules  $\times$  1 enllaç O=O / molècula)

En els productes cal formar:

6 enllaços C=O (3 molècules  $\times$  2 enllaços C=O / molècula)  
8 enllaços O-H (4 molècules  $\times$  2 enllaços O-H / molècula)

[0,5 p]

Càlcul de l'entalpia a partir dels valors d'energies d'enllaç:

$$\Delta H^\circ = [(2 E_{\text{C-C}} + 8 E_{\text{C-H}} + 5 E_{\text{O=O}})] - [(6 E_{\text{C=O}}) + (8 E_{\text{O-H}})]$$

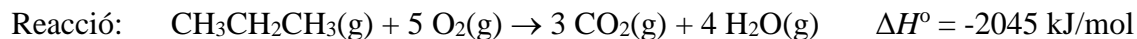
$$\Delta H^\circ = [(2 \times 348) + (8 \times 413) + (5 \times 498)] - [(6 \times 804) + (8 \times 463)] = -2038 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -2038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ó } -2038 \text{ kJ}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

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



**Pregunta 6b**



Raonem quin reactiu és el limitant

Calculem els mols que tenim de cada reactiu:

Massa molecular del propà =  $(3 \times 12) + (8 \times 1) = 44 \text{ g/mol}$

Massa molecular de l'O<sub>2</sub> =  $(2 \times 16) = 32 \text{ g/mol}$

**Mols de propà** =  $(88 \text{ g}) / (44 \text{ g/mol}) = \mathbf{2,0 \text{ mols}}$

**Mols de O<sub>2</sub>** =  $(500 \text{ g}) / (32 \text{ g/mol}) = \mathbf{15,625 \text{ mols}}$

**[0,1 p]**

**El reactiu limitant és el propà**, ja que l'estequiometria de la reacció és 1 a 5 (propà/oxigen). Per fer reaccionar tot el propà (2,0 mols) ens calen 5 vegades més mols d'oxigen ( $2,0 \times 5 = 10 \text{ mols}$ ). En tenim 15,625: per tant, tenim suficient oxigen perquè tot el propà reaccioni.

**[0,6 p]**

Calculem la calor despesa (q), a pressió constant:

$$q_p = \Delta H$$

**[0,1 p]**

⇒ Reacció química  $q_p = -2045 \text{ kJ}$  per cada 1 mols de propà.

2,0 mols de propà  $\times (-2045 \text{ kJ} / 1 \text{ mol de propà}) = -4090 \text{ kJ}$   
(signe negatiu: desprèn calor)

**Calor despesa = 4090 kJ (ó - 4090 kJ)**

**[0,2 p]**

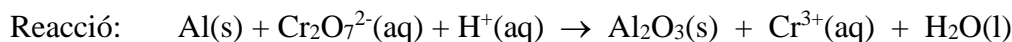
- *Si no indiquen les unitats de la calor despesa (o són incorrectes) es penalitza amb 0,1 p.*



**Criteris de correcció**

**Química**

**Pregunta 7a**



Justificació que és una reacció redox

[0,2 p]

Raonament 1 (nombre d'oxidació)

**En una reacció redox, en passar de reactius a productes, un element augmenta de nombre d'oxidació i un altra disminueix de nombre d'oxidació.**

Al: passa de nombre d'oxidació 0 (Al) a +3 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Al: s'oxida

Cr: passa de nombre d'oxidació -6 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a +3 ( $\text{Cr}^{3+}$ )

Cr: es redueix

**⇒ Es tracta d'una reacció redox**

- *Considerem correcte si indiquen que l'oxidació és d'Al a  $\text{Al}^{3+}$ .*

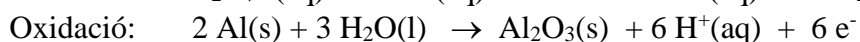
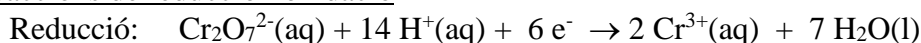
Raonament 2 (intercanvi d'electrons)

**En una reacció redox sempre es produeix un intercanvi d'electrons. Un compost cedeix electrons (s'oxida) i un altra els accepta (es redueix).**

Cal escriure les dues semireaccions (Al a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ ) i que es visualitzi l'intercanvi dels electrons (*les semireaccions estan a continuació*).

Semireaccions de reducció i oxidació

[0,4 p]

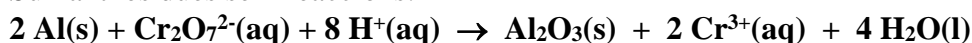


- *Cada semireacció puntua 0,2 p.*

Reacció global

[0,2 p]

Sumant les dues semireaccions:



Reactiu oxidant

[0,2 p]

El reactiu oxidant és aquell que n'oxida un altre (i ell es redueix).

El reactiu oxidant és l'ió  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , ja que oxida l'alumini, transformant-lo de Al a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Pregunta 7b**

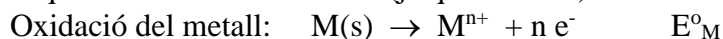
S'entén per corrosió **l'oxidació indesitjable dels metalls** per causa d'una reacció redox espontània causada per factors ambientals. [0,4 p]

Els principals factores ambientals de corrosió són l'oxigen i l'aigua. [0,2 p]

Raonar quin metall, Al o Mg, serà més fàcilment corroït: [0,4 p]

**Com més baix (considerant el signe) sigui el potencial de reducció del metall, més susceptible serà el metall de ser oxidat (ser corroït).**

El metall que es corroeix fa d'ànode (ja que s'oxida):



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{CATODE}} - E^{\circ}_{\text{ANODE}} = E^{\circ}_{\text{CATODE}} - E^{\circ}_M$$

Com més petit és  $E^{\circ}_M \Rightarrow$  més alt serà el valor de  $E^{\circ} \Rightarrow$  més fàcil la corrosió.

$\Rightarrow$  **En les mateixes condicions ambientals, es corroeix més fàcilment el magnesi ( $E^{\circ} = -2.37 \text{ V}$ ) que l'alumini ( $E^{\circ} = -1.66 \text{ V}$ ).**