

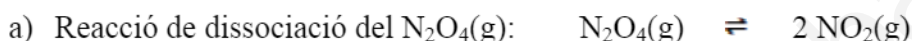
SÈRIE 1

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7. Cada pregunta consta de dues subpreguntes (a i b) que valen sempre 1 punt.

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

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

Pregunta 1



Constant d'equilibri de concentracions: $K_c = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$ [0,2 p]

- Es considerarà correcte si la reacció de dissociació està igualada d'una altra manera, per exemple: $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$. Lògicament, l'expressió de la constant d'equilibri canviarà.

Calculem les masses moleculars:

Massa molecular del $\text{N}_2\text{O}_4 = 92 \text{ g/mol}$

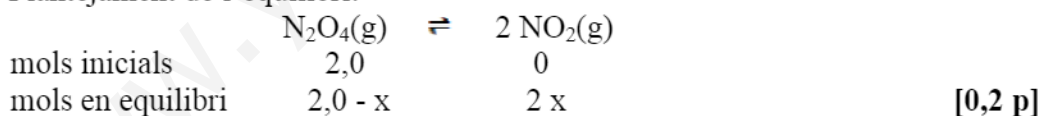
Massa molecular del $\text{NO}_2 = 46 \text{ g/mol}$

Mols inicials de reactiu = $184 \text{ g N}_2\text{O}_4 \times (1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 / 92 \text{ g N}_2\text{O}_4) = 2,0 \text{ mols de N}_2\text{O}_4$

Mols finals de producte = $36,8 \text{ g NO}_2 \times (1 \text{ mol NO}_2 / 46 \text{ g NO}_2) = 0,80 \text{ mols NO}_2$

[0,1 p]

Plantejament de l'equilibri:



mols de NO_2 en equilibri = $0,80 = 2x \Rightarrow x = 0,80 / 2 = 0,40 \text{ mols}$ [0,1 p]

Calculem les concentracions en equilibri sabent que: $V = 4,00 \text{ litres}$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = (2,0 - x) / 4,00 = (2,0 - 0,40) / 4,00 = 0,40 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2] = (2x) / 4,00 = (0,80) / 4,00 = 0,20 \text{ M} \quad [0,2 \text{ p}]$$

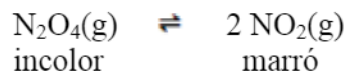
Càlcul de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4] \Rightarrow K_c = (0,20)^2 / (0,40)$$

$$K_c = 0,10 \quad [0,2 \text{ p}]$$

Pregunta 1

b) Reacció:



Si a l'estiu l'aire és més marró que a l'hivern vol dir que hi ha més proporció de NO_2 a l'estiu que a l'hivern.

[0,2 p]

Per tant, la reacció de dissociació del N_2O_4 està més desplaçada cap a la dreta a l'estiu, quan la temperatura és més alta, degut a que el N_2O_4 absorbeix la calor.

[0,5 p]

Si absorbeix calor, **la reacció de dissociació del N_2O_4 és endotèrmica.**

[0,3 p]

Pregunta 2

a) Formulació: àcid etanoic (àcid acètic): CH_3COOH [-0,5 p si no formulen bé]

Hidròxid de sodi: NaOH [-0,5 p si no formulen bé]

Reacció de valoració:



També es pot posar: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa}$

o també: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

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

$$\text{NaOH} \quad V = 22,50 \text{ mL} = 0,02250 \text{ L}$$

$$(0,02250 \text{ L}) \times (0,4120 \text{ mol / L}) = 0,00927 \text{ mol NaOH} \quad [0,2 \text{ p}]$$

mol de NaOH gastats = mol inicials CH_3COOH

$$\Rightarrow 0,00927 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{Vinagre} \quad 10 \text{ mL} = 0,010 \text{ L}$$

$$\text{Concentració de CH}_3\text{COOH} = (0,00927 \text{ mol}) / (0,010 \text{ L})$$

$$\text{Concentració de CH}_3\text{COOH} = 0,927 \text{ mols} \cdot \text{L}^{-1} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 2

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

[0,5 p]

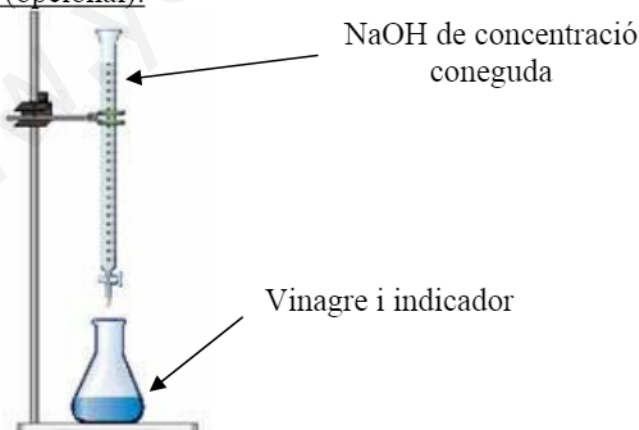
- ✓ Bureta (de 25 mL ó 50 mL), amb un peu i pinça per subjectar-la.
- ✓ Pipeta amb pera d'aspiració (pipeta de 10 mL).
- ✓ Erlenmeyer.
- ✓ Solució aquosa d'hidròxid de sodi, de concentració coneguda (0,4120 M).
- ✓ Indicador àcid-base que viri a la zona de pH bàsic (fenolftaleïna, per exemple)
- ✓ Vinagre (*mostra a valorar*)

Procediment per a dur a terme la valoració.

[0,5 p]

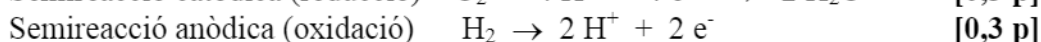
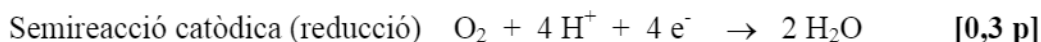
- ✓ S'omple la bureta amb la solució aquosa de NaOH, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta, i s'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
- ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 10 mL de vinagre i els transvasem a l'erlenmeyer. *Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'erlenmeyer*.
- ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'erlenmeyer.
- ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant contínuament l'erlenmeyer, fins observar un canvi de color de la solució (per exemple d'incolore a rosat, si emprem fenolftaleïna).
- ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH.

Dibuix (opcional):

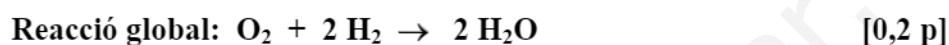


Pregunta 3

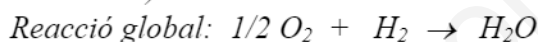
a) Pila de combustible:



Reacció global: multipliquem la semireacció anòdica per 2 (per igualar el nombre d'electrons), i sumem les dues semireaccions.



- *També és correcte si divideixen la reacció catòdica per 2 (per igualar el nombre d'electrons) i sumem les dues semireaccions:*



Càtode (o elèctrode d'entrada del O_2): polaritat positiva (+)

Ànode (o elèctrode d'entrada del H_2): polaritat negativa (-) [0,2 p]

Pregunta 3

b) Força electromotriu (FEM)

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CÀTODE}} - E^\circ_{\text{ÀNODE}} = E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H^+/H_2) \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$E^\circ = (1,23) - (0,00) = 1,23 \text{ V}$$

FEM = 1,23 V [0,1 p]

Eficiència (ε) $\varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ$

Dada: $1/2 O_2 + 2 H_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H^\circ_f = -285,8 \text{ kJ / mol aigua}$

Procediment 1

Si la reacció global la tenim igualada així: $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$

$$\Delta H^\circ = 2 \text{ mols aigua} \times (-285,8 \text{ kJ / mol aigua}) = -571,6 \text{ kJ} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad [0,2 \text{ p}]$$

on **n = 4** (4 electrons intercanviats) [0,1 p]

$$\Delta G^\circ = -4 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,23 = -4,7478 \cdot 10^5 \text{ J} = -474,78 \text{ kJ} \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ = (-474,78) / (-571,6)$$

Eficiència $\varepsilon = 0,83$ [0,1 p]

Procediment 2

Si la reacció global la tenim igualada així: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{aigua}) = -285,8 \text{ kJ/mol} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad [0,2 \text{ p}]$$

on $n = 2$ (2 electrons intercanviats) [0,1 p]

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,23 = -2,3739 \cdot 10^5 \text{ J} = -237,39 \text{ kJ} \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ = (-237,39) / (-285,8)$$

Eficiència $\varepsilon = 0,83$ [0,1 p]

Pregunta 4

a) Calculem la massa d'aigua a escalfar i la variació de temperatura de l'aigua:

$$\begin{aligned} \text{massa d'aigua} = m &= 30 \text{ L} \times (1 \text{ kg} / 1 \text{ L}) = 30 \text{ kg} = 30000 \text{ g} \\ \text{variació de temperatura} = \Delta T &= (45 - 10) = 35^\circ\text{C} = 35 \text{ K} \end{aligned} \quad [0,1 \text{ p}]$$

Càlcul de la calor que es necessita per escalfar l'aigua:

$$\begin{aligned} q &= C_e \cdot m \cdot \Delta T \\ q &= 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \times 30000 \text{ g} \times 35 \text{ K} = 4389000 \text{ J} = 4389 \text{ kJ} \end{aligned} \quad [0,3 \text{ p}]$$

A partir de les dades de la taula obtenim l'entalpia de combustió del metà:

$$\Delta H_{\text{comb}} \text{ metà} = -890,3 \text{ kJ/mol}$$

A pressió constant: $q = \Delta H = -890,3 \text{ kJ/mol metà}$ (calor alliberada) [0,2 p]

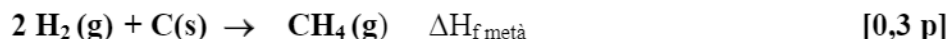
Càlcul de la massa de metà:

$$4389 \text{ kJ} \times (1 \text{ mol metà} / 890,3 \text{ kJ}) \times (16,0 \text{ g metà} / 1 \text{ mol metà}) = 78,9 \text{ g metà}$$

Massa de metà = 78,9 g [0,4 p]

Pregunta 4

b) La reacció corresponent a l'entalpia estàndard de formació del metà és:

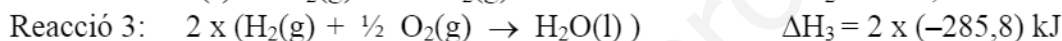
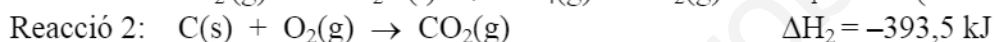
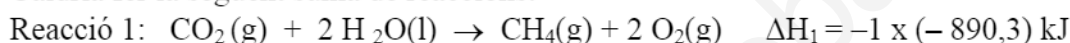


Per determinar la variació d'entalpia pel procés anterior:

Procediment 1

L'entalpia de la reacció de formació del metà ($\Delta H_{\text{f, metà}}$) la podem trobar aplicant la llei de Hess. [0,1 p]

Caldria fer la següent suma de reaccions:

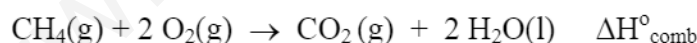


$$\Delta H_{\text{f, metà}} = (890,3) + (-393,5) + (-571,6) = -74,8 \text{ kJ}$$

L'entalpia de la reacció de formació del metà = -74,8 kJ (ó -74,8 kJ · mol⁻¹)
[0,2 p]

Procediment 2

Podem relacionar l'entalpia de combustió del metà que tenim a la taula amb les entalpies de formació dels producte i reactius, és a dir, amb les entalpies de formació del CO₂ (que és igual a la de combustió i que tenim a la taula), amb l'entalpia de formació de l'aigua (que és igual a la de combustió i que també tenim a la taula) i amb l'entalpia de formació del metà, que serà la incògnita. [0,3 p]



$$\Delta H^{\circ}_{\text{comb}} = [(\Delta H^{\circ}_{\text{f}} \text{CO}_2) + 2 \times (\Delta H^{\circ}_{\text{f}} \text{H}_2\text{O})] - [\Delta H^{\circ}_{\text{f}} \text{CH}_4]$$

$$-890,3 = [(-393,5) + 2 \times (-285,8)] - [\Delta H^{\circ}_{\text{f}} \text{CH}_4] \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$[\Delta H^{\circ}_{\text{f}} \text{CH}_4] = -74,8 \text{ kJ}$$

L'entalpia de la reacció de formació del metà = -74,8 kJ (ó -74,8 kJ · mol⁻¹)
[0,2 p]

Pregunta 5

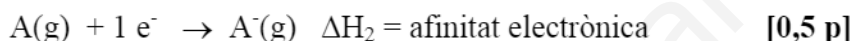
- a) La diferència entre l'energia d'ionització i la afinitat electrònica és que en el primer cas es tracta de l'energia del procés **d'arrencar un electró** a un àtom gasós, i en el segon cas es tracta de l'energia del procés de **captar un electró** per part d'un àtom en estat gasós.

(opcional)

Energia d'ionització d'un element A:



Afinitat electrònica d'un element A:



La diferència entre l'energia reticular i l'entalpia de formació és que en el primer cas es tracta de l'energia del procés per formar el compost **a partir dels seus ions en estat gasós** i en el segon cas es tracta de l'energia per formar el compost **a partir dels seus elements en la seva forma més estable** en les condicions fixades.

(opcional)

Energia reticular d'un compost iònic AB:



Entalpia de formació d'un compost iònic AB:

**Pregunta 5**

- b) Formulació: KBr [− 0,5 p si no formulen bé]

Per justificar els valors de l'energia reticular del KBr i del NaCl, cal tenir en compte que l'energia reticular dona una idea de la força d'atracció entre els ions del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el model electrostàtic del sòlid iònic (lleï de Coulomb), de la càrrega dels ions i de la distància que els separa: $F = k (q_1 \cdot q_2) / r^2$. Com més alta sigui la càrrega dels ions i més petita la distància entre ells (ions més petits), hi haurà més atracció. [0,3 p]

En el cas del KBr i del NaCl les càrregues són les mateixes. En quant a la mida, el catió K^+ és més gran que el catió Na^+ , i l'anió Br^- és més gran que l'ió Cl^- (es pot deduir de la configuració electrònica dels àtoms). Això fa que l'atracció entre els ions K^+ i Br^- sigui més petita que en els ions Na^+ i Cl^- ; l'energia alliberada en la formació d'un mol del compost iònic KBr serà més petita (en valor absolut) que en el compost iònic NaCl.

Per tant, si tenim en comte el signe negatiu, el valor de l'energia reticular del KBr serà més gran que la del NaCl:

Energia reticular KBr > −787 kJ ó |Energia reticular KBr| < 787 kJ

[0,7 p]

Pregunta 6

- a) La velocitat d'una reacció és igual a la constant de velocitat multiplicada per la concentració de cada reactiu elevat al seu ordre de reacció:

$$\text{Equació velocitat} \quad v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad [0,3 \text{ p}]$$

La velocitat ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte quan varia el temps. Per tant tindrà unitats de concentració dividit per temps:

$$\text{Unitat de la velocitat} \Rightarrow \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Les unitats de la constant de velocitat (k) depenen de l'ordre total de la reacció (en aquest cas 3):

$$k = v / ([\text{A}]^2 [\text{B}]) \quad \text{unitats de } k \Rightarrow (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) / [(\text{mol}^2 \text{L}^{-2}) (\text{mol L}^{-1})]$$

$$\text{Unitats de } k \Rightarrow \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad [0,4 \text{ p}]$$

Pregunta 6

- b) **Efecte de la temperatura (volum constant)**

Raonament 1:

Un augment de la temperatura, a volum constant, implica que tindrem més molècules amb una energia cinètica mínima per fer xocs efectius i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció (model de col·lisions). [0,5 p]

ó **Raonament 2:**

També es pot raonar indicant que l'augment de la temperatura provoca un augment de la constant de velocitat. De l'equació de velocitat es dedueix que augmentarà la velocitat ja que la constant de velocitat augmenta i les concentracions no s'han modificat en mantenir el volum. [0,5 p]

Efecte del volum (a temperatura constant)

Raonament 1:

Si es raona mitjançant el model de col·lisions, podem dir **que en augmentar el volum la probabilitat de xocar les molècules disminueix** i, per tant, disminueix la velocitat de la reacció (en mantenir la temperatura no ha variat l'energia cinètica). [0,5 p]

ó **Raonament 2:**

També es pot raonar indicant que si augmentem el volum, i es manté la temperatura, les concentracions dels reactius disminueixen (mantenint-se la constant de velocitat). De l'equació de velocitat deduïm que disminuirà la velocitat de la reacció. [0,5 p]

Pregunta 7

- a) En el eix d'ordenades es representa **la transmitància o l'absorbància** [0,2 p]

En el eix d'abscisses es representa el **nombre d'ona** (o qualsevol altre paràmetre que caracteritzi la radiació, com **la longitud d'ona, la freqüència o l'energia**).

[0,2 p]

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja es produeixen **canvis d'energia vibracional** degut a les deformacions dels enllaços per tensió i flexió. L'energia d'aquest tipus de radiació és **capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat**. L'espectre IR obtingut per una molècula es caracteritza per una sèrie de pics, de diferents alçades, que corresponen a les diferents transicions vibracionals dels enllaços de la molècula. [0,6 p]

Pregunta 7

- b) El **He no donarà cap pic perquè no té cap enllaç** i, per tant, no hi ha possibilitat de cap vibració. [0,4 p]

Donaran més pics les substàncies que tinguin major nombre de enllaços diferents.

[0,3 p]

El CH_4 té un sol tipus d'enllaç, C-H.

El $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ té els enllaços C-H, C-C, C-O i O-H.

El $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ té els enllaços anteriors i, a més, C=O, C-N i N-H.

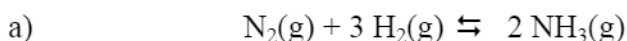
Per tant, **hi haurà més pics en la substància: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$** . [0,3 p]

SÈRIE 4

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

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

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

Pregunta 1

b)

Mols inicial 9,0 6,0 12,0

Calculem les concentracions inicials de tots els compostos:

$$[\text{N}_2]_0 = 9,0 \text{ mol} / 3,0 \text{ L} = 3,0 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_0 = 6,0 \text{ mol} / 3,0 \text{ L} = 2,0 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 12,0 \text{ mols} / 3,0 \text{ L} = 4,0 \text{ M}$$

[0,2 p]La constant d'equilibri (K_c) té la següent expressió:

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

Per tant el valor de Q , amb les concentracions inicials, es calcularà:

$$Q = [\text{NH}_3]_0^2 / ([\text{H}_2]_0^3 \cdot [\text{N}_2]_0)$$

[0,1 p]

$$Q = (4,0^2) / [(2,0^3) \cdot (3,0)]$$

$$Q = 0,67$$

[0,2 p]Pel fet que **Q és diferent de K_c** \Rightarrow la reacció no està en equilibri**[0,2p]**

En obtenir un valor de Q (0,50) més petit que K_c (1,2) la reacció es desplaçarà cap a la dreta per produir més amoníac i augmentar el numerador de Q fins que s'assoleixi l'equilibri ($Q = K_c$).

[0,3 p]

Pregunta 1

- c) En disminuir el volum del recipient, augmenta la pressió en el seu interior. En augmentar la pressió la reacció es desplaçarà cap a on hi ha menys mols de gasos per tornar a una nova situació d'equilibri. [0,2 p]

$$\text{Mols de gasos reactius} = 1 + 3 = 4$$

$$\text{Mols de gasos productes} = 2$$

Per tant, la reacció es desplaçarà cap la dreta, és a dir, i es fabricarà més amoníac. [0,3 p]

Si afegim un catalitzador es pot modificar la cinètica de la reacció (velocitat) però no canviarà la constant d'equilibri. [0,2 p]

Per tant, **en no alterar-se l'equilibri, no es fabricarà més amoníac.** [0,3 p]

Pregunta 2

- a) El signe de la **variació d'entalpia serà positiva**, ja que la figura ens mostra que l'entalpia dels productes és més gran que la dels reactius.

$$\text{Figura: } H^\circ(\text{productes}) > H^\circ(\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = H^\circ(\text{productes}) - H^\circ(\text{reactius}) > 0$$

$$\Delta H^\circ > 0 \quad [0,5 \text{ p}]$$

El signe de la **variació d'entropia serà positiva**, ja que el desordre en els productes és superior a la dels reactius, degut a que el nombre de molècules de gas és major en els productes (2 molècules) que en els reactius (1 molècula).

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

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

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

$$\Delta S^\circ > 0 \quad [0,5 \text{ p}]$$

Pregunta 2

b) Si la variació d'energia lliure és negativa la reacció serà espontània:

$$\Delta G^{\circ} < 0 \Rightarrow \text{reacció espontània} \quad [0,2 \text{ p}]$$

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

El primer terme és positiu ($\Delta H^{\circ} > 0$) i el segon terme és negatiu ($T \Delta S^{\circ} < 0$).

A **temperatures altes** el segon terme serà més gran, $\Delta G^{\circ} < 0$, i **la reacció serà espontània.** [0,6 p]

Pregunta 3

a) La reacció que tindrà lloc espontàniament serà la que doni una **FEM positiva** ($E^{\circ} > 0$).

[0,2 p]

(opcional): Si $E^{\circ} > 0$ la variació d'energia lliure (ΔG°) serà negativa.

Per tenir una FEM positiva cal que la diferència de potencials de reducció entre el càtode (reducció) i l'ànode (oxidació) sigui positiva. El coure s'ha de reduir (de Cu^{2+} a Cu) ja que té el potencial més alt (càtode) i el Zn s'ha d'oxidar (de Zn a Zn^{2+}) ja que té el potencial més baix (ànode). [0,2 p]

La reacció serà: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ [0,2 p]

Per calcular la FEM:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{CATODE}} - E^{\circ}_{\text{ANODE}} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$E^{\circ} = (0,34) - (-0,76) = + 1,10 \text{ V}$$

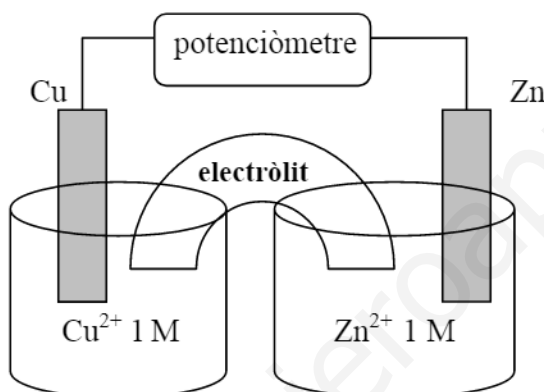
$$E^{\circ} = \mathbf{1,10 \text{ V}} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 3

b) Muntatge experimental de la pila, reactius i material:

- Necessitem dos vasos de precipitats: un que contingui una solució de Cu^{2+} 1 M i un altra que contingui una solució de Zn^{2+} 1 M. [0,3 p]
- Hi col·loquem, respectivament, una làmina de Cu i de Zn parcialment submergits (elèctrodes). [0,2 p]
- Es connecten les làmines a un potenciòmetre (voltímetre). [0,2 p]
- El circuit es tanca col·locant un pont salí (tub que connecta els dos vasos i que conté un electròlit inert). [0,3 p]

El dibuix següent és opcional.



Pregunta 4

a) Equació de combustió: $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

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

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

En els reactius, per cada molècula cal trencar:

- 3 enllaços C-H
 - 1 enllaç C-O
 - 1 enllaç O-H
 - 1 enllaç O=O
- [0,2 p]

En els productes, per cada molècula, cal formar:

- 2 enllaços C=O
 - 2 enllaços O-H
- [0,2 p]

$$\Delta H = [(3E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}) + (3/2 \cdot E_{\text{O=O}})] - [(2E_{\text{C=O}}) + (2 \cdot 2E_{\text{O-H}})] \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta H = -673 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ó } -673 \text{ kJ}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

Pregunta 4

- b) La calor alliberada (a pressió constant) serà igual a la variació d'entalpia:

$$q = \Delta H = -726 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [0,1 \text{ p}]$$

Cal comprovar, d'entrada, quin reactiu és el limitant i quin està en excés.

$$\text{Massa molecular del metanol} = 32$$

$$\text{Mols de metanol} = 96 / 32 = 3$$

$$\text{Massa molecular de l'oxigen} = 32$$

$$\text{Mols d'oxigen: } 320 / 32 = 10$$

[0,2 p]

El metanol és el reactiu limitant (i l'oxigen el reactiu en excés), ja que la relació estequiomètrica és 1 mol de metanol per cada 3/2 mols d'oxigen i ens trobem amb una relació 3 a 10. [0,4 p]

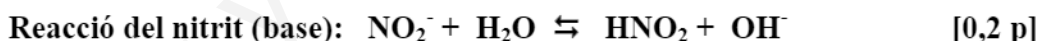
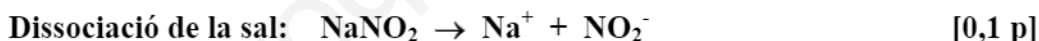
A partir dels mols de metanol (reactiu limitant) i la variació d'entalpia de la reacció calculem la calor alliberada:

$$(3 \text{ mols metanol}) \times (-726 \text{ kJ} / 1 \text{ mol de metanol}) = -2178 \text{ kJ}$$

$$\text{Calor alliberada} = 2178 \text{ kJ} \quad (\text{ó } -2178 \text{ kJ}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 5

- a) Reaccions del nitrit de sodi en aigua:



Una solució aquosa de nitrit de sodi serà bàsica [0,1 p]

Raonament:

Quan el nitrit de sodi es dissocia dona un catió, Na^+ , que no actua ni d'àcid ni de base en aigua i un anió, **nitrit (NO_2^-)**, que actua de base en aigua, generant ions **hidroxil (OH^-)**, per tant la solució serà bàsica [0,6 p]

Pregunta 5

- b) Les reaccions del nitrit de sodi i el benzoat de sodi en aigua són similars: dissociació de la sal per a donar un anió que actua de base feble, generant ions OH^- .



[0,2 p]

Si la constant d'acidesa de l'àcid nítrós és més gran que la constant d'acidesa de l'àcid benzoic, la constant de basicitat de l'ió nitrit serà més petita que la constant de basicitat de l'ió benzoat.

$$K_a(\text{HNO}_2) > K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \\ K_b = K_w / K_a \rightarrow K_b(\text{NO}_2^-) < K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) \quad [0,3 \text{ p}]$$

Per tant, si les solucions de nitrit de sodi i benzoat de sodi tenen la mateixa concentració, la solució de benzoat de sodi serà més bàsica ja que en tenir la K_b més alta genera més OH^- i, per tant, tindrà un pH més alt.

$$\text{pH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) > \text{pH}(\text{NaNO}_2) \quad [0,5 \text{ p}]$$

Pregunta 6

- a) Formulació: AgCl [- 0,5 p si no formulen bé]

Reacció de precipitació (opcionalment la reacció de solubilitat del AgCl):



El producte de solubilitat del clorur de plata es pot escriure com:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad [0,1 \text{ p}]$$

Perquè una sal precipiti cal que el valor Q (amb les concentracions inicials) sigui superior a la K_{ps} : $Q > K_{ps}$ [0,2 p]

Calculem les concentracions inicials en barrejar les dues solucions:

$$[\text{Ag}^+] = (10 \text{ ml} \cdot 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mols/L}) / (20 + 10) \text{ ml} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{Cl}^-] = (20 \text{ ml} \cdot 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mols/L}) / (20 + 10) \text{ ml} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$Q = [\text{Ag}^+]_o \cdot [\text{Cl}^-]_o = (3 \cdot 10^{-4}) \cdot (2 \cdot 10^{-7}) = 6,0 \cdot 10^{-11} \\ Q = 0,60 \cdot 10^{-10} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$Q < K_{ps}$ Per tant, no es formarà precipitat de clorur de plata.

No es detectarà clorurs en la solució problema. [0,2 p]

Pregunta 6

b) Pictogrames:



Perillós pel medi ambient.

[0,2 p]

Substància que afecta de forma irreversible al medi ambient i, per tant, cal evitar la seva eliminació de forma incontrolada (no llençar-lo per la pica).

[0,3 p]



Corrosiu.

[0,2 p]

El contacte amb aquestes substàncies destrueix teixits vius i altres materials i, per tant, cal evitar la seva inhalació i el contacte amb la pell, els ulls i la roba (treballar amb bata, guants, ulleres i en una campana extractora).

[0,3 p]

Pregunta 7

a) L'alumne pot deduir, raonadament, l'ordre de la reacció i el valor de la constant de velocitat seguint, entre d'altres, aquests dos procediments:

Procediment 1

L'expressió de la velocitat de la reacció de descomposició de l'etanal es pot escriure així:

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^a$$

on "a" és l'ordre de la reacció i "k" la constant de velocitat.

[0,2 p]

Fent els logaritmes, l'expressió queda:

$$\log v = \log k + a \cdot \log [A]$$

[0,2 p]

Comparant amb l'equació proporcionada: $\log v = 5,17 + 2 \log [\text{etanal}]$, deduïm que:

Ordre de reacció a = 2

[0,3 p]

El logaritme de la constant de velocitat és: $\log k = 5,17$

Constant de velocitat $k = 10^{5,17}$

$$k = 1,48 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

[0,3 p]

Procediment 2

A partir de l'expressió donada: $\log v = 5,17 + 2 \log [\text{etanal}]$

Si hi substituïm dos valors de concentració d'etanal per veure què li succeeix a la velocitat en doblar la concentració de reactiu (per exemple 1 M i 2 M) tenim:

[0,2 p]

$$[\text{etanal}] = 1 \text{ M}$$

$$\log v = 5,17 + 2 \cdot \log 1 = 5,17 + 2 \cdot 0 = 5,17$$

$$v = 10^{5,17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1,48 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\text{etanal}] = 2 \text{ M}$$

$$\log v = 5,17 + 2 \cdot \log 2 = 5,17 + 2 \cdot 0,30 = 5,77$$

$$v = 10^{5,77} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,89 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{El quocient de velocitats és: } 5,89 \cdot 10^5 / 1,48 \cdot 10^5 = 3,98 \sim 4 \quad [0,2 \text{ p}]$$

En doblar la concentració de reactiu (etanal) la velocitat s'ha quadruplicat (2^2).

L'ordre de la reacció és dos: $a = 2$ [0,3 p]

Substituint en l'equació de velocitat obtenim la constant de velocitat:

$$k = v / [\text{etanal}]^2 \Rightarrow k = 1,48 \cdot 10^5 / 1^2$$

$$\mathbf{k = 1,48 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 7

b) Perfil de la reacció sense catalitzador (dibuix aproximat).

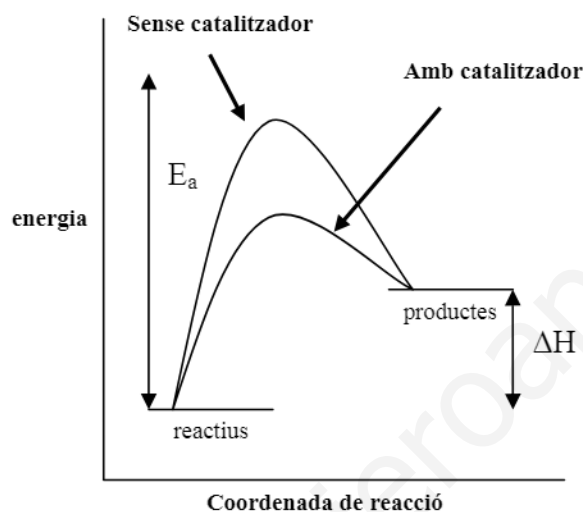
[0,4 p]

Perfil de la reacció amb catalitzador (no és obligatori fer el dibuix)

Quan s'emptra un catalitzador disminueix el valor de l'energia d'activació (E_a),
sense variar l'entalpia (ΔH)

[0,3 p]

Dibuix aproximat del perfil de la reacció:



Segons el model de l'estat de transició, el mecanisme de la reacció canvia amb presència d'un catalitzador, provocant que la velocitat sigui més gran en disminuir l'energia d'activació, és a dir la barrera d'energia entre els reactius i l'estat de transició (complex activat).

[0,3 p]