



SÈRIE 5

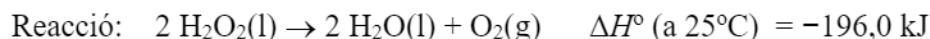
L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3; ha de triar-ne una entre la 4 i la 5, i una entre la 6 i la 7.

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, ΔG° .

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°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)

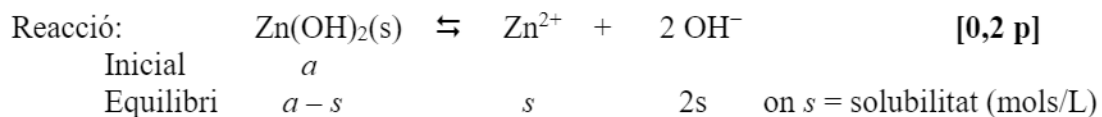
Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat, la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o l'energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

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:

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

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

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

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



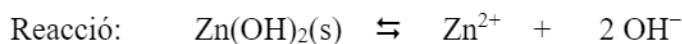
Pregunta 2b

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

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

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

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):

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

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

Calculem el pH

Opcional. Reacció de l'aigua: $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

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

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

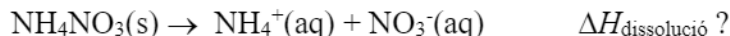
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 6,088 \times 10^{-9}$$

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

- 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 NH_4NO_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 NH_4NO_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]

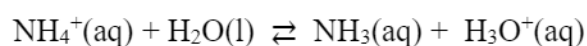


Pregunta 3b

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, NH_4^+ i NO_3^- , **només té reacció d'hidròlisi l'ió amoni, NH_4^+** . Aquest ió, segons el model de Bronsted-Lowry, **actua com a àcid i amb aigua cedeix H^+ generant ions H_3O^+ , 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 H^+ generariem un àcid fort (HNO_3), però aquest no es forma mai en solució aquosa.

Com es modificaria el pH de la solució si doblem la quantitat de NH_4NO_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 H_3O^+ .

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

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 (ν) d'una radiació i la seva longitud d'ona (λ) 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 (ν) d'una radiació i la seva longitud d'ona (λ):

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

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.

$$\nu = c / \lambda = 3,00 \times 10^8 / 485 \times 10^{-9}$$
$$\nu = 6,19 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ (ó } 6,19 \times 10^{14} \text{ Hz)}$$

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.

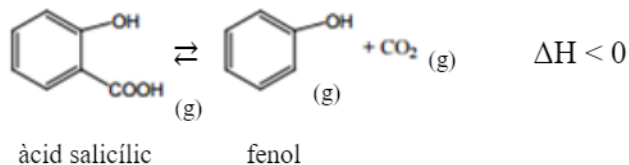
Absorció de radiació infraroja

[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 CO₂ gasós:

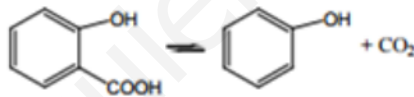
Dades: Volum reactor = 50 mL.

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

Volum en equilibri de CO₂ = 48,9 mL = 0,0489 L (a 1,0 atm i 298 K).

$$\begin{aligned}
 pV = nRT & \Rightarrow n = pV / RT = (1,0 \times 0,0489) / (0,082 \times 298) \\
 & \Rightarrow n = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mols de CO}_2 \text{ en equilibri} \quad [0,2 \text{ p}]
 \end{aligned}$$

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 CO₂ 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 estequiomètrics).

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]

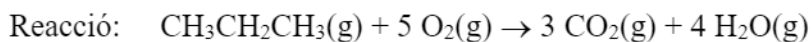
La reacció és exotèrmica ($\Delta H < 0$). Això vol dir que desprèn calor per formar productes (desplaçament de l'equilibri cap a la dreta), i n'absorbeix quan forma reactius (desplaçament de l'equilibri cap a l'esquerra).

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:

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

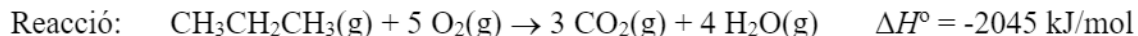
$$\Delta H^\circ = [(2 \times 348) + (8 \times 413) + (5 \times 498)] - [(6 \times 804) + (8 \times 463)] = -2038 \text{ kJ}$$

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

- 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'O₂ = $(2 \times 16) = 32 \text{ g/mol}$

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

Mols de O₂ = $(500 \text{ g}) / (32 \text{ g/mol}) = \mathbf{15,625 \text{ mols}}$

[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)

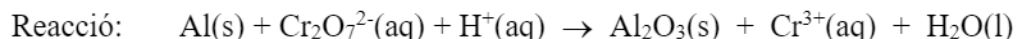
Calor despesa = 4090 kJ (ó - 4090 kJ)

[0,2 p]

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



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 (Al_2O_3)

Al: s'oxida

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

Cr: es redueix

\Rightarrow Es tracta d'una reacció redox

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

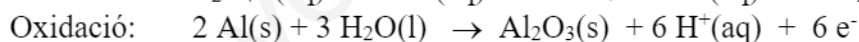
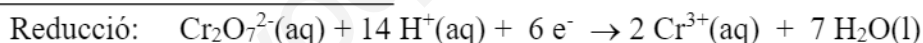
Raonament 2 (intercanvi d'electrons)

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 Al_2O_3 i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+}) i que es visualitzi l'intercanvi dels electrons (*les semireaccions estan a continuació*).

Semireaccions de reducció i oxidació

[0,4 p]

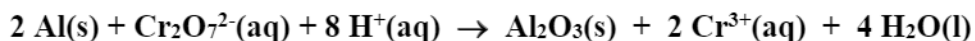


- *Cada semireacció puntua 0,2 p.*

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 Al_2O_3 .



Pregunta 7b

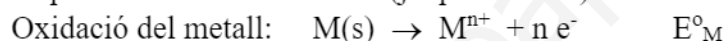
S'entén per corrosió **l'oxidació indesitjable dels metalls** per causa d'una reacció redox espontània causada per factors ambientals. [0,4 p]

Els principals factors 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 ($E^{\circ} = -1.66 \text{ V}$).**