

SÈRIE 2

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

1. Oxidació de l'etanol

1.1 La reacció és: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$

y la seva ΔH^0 de reacció és: $\Delta H^0 = -487,0 + (-285,8) - 0 - (-277,6) = -495,2 \text{ kJ}$ [0,4 punts]

de manera que la reacció serà exotèrmica ($\Delta H^0 < 0$) [0,1 punts]

Càlcul de la variació d'entropia:

$\Delta S^0 = 159,8 + 70,0 - 160,7 - 205,0 = -135,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ [0,3 punts]

La variació d'entropia de la reacció és negativa, cosa que vol dir que hi ha un guany en l'ordre molecular en el decurs de la reacció. Aquest resultat és congruent amb el fet que l'estat físic dels reactius sigui el de líquid i gas mentre que els dos productes de reacció són líquids.

[0,2 punts]

1.2 Càlcul de la variació d'energia de Gibbs

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -495,2 \text{ kJ} - (273 + 25) \text{ K} \cdot (-0,1359) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} = (-495,2 + 40,5) \text{ kJ} = -454,7 \text{ kJ}$ [0,4 punts]

com $\Delta G^0 = -454,7 \text{ kJ}$ ($\Delta G^0 < 0$) la reacció serà espontània, a 25 °C en les condicions estàndard

[0,2 punts]

1.3 Estabilitat de l'etanol en les farmacioles.

El fet que una reacció sigui espontània ($\Delta G < 0$) no vol dir que necessàriament la reacció tingui lloc amb una velocitat observable. De fet, moltes reaccions espontànies amb prou feines es donen atès que, en les condicions habituals, posseeixen unes velocitats de reacció molt petites (elevades energies d'activació). La oxidació de l'etanol és una d'aquestes reaccions.

L'oxidació de l'etanol es posa en evidència si el vi s'exposa a l'acció de l'aire. En el vi poden créixer determinats microorganismes (p.e. *Acetobacter sp.*) que actuen de biocatalitzadors fent que la reacció d'oxidació avanci a una velocitat considerable.

Aquest fet, no es dona en el cas de l'alcohol de les nostres farmacioles. Els bacteris biocatalitzadors no poden créixer en l'alcohol. Els flascons d'alcohol es guarden ben tapats per evitar que el producte s'evapori i prevenir possibles contaminacions. A més, els microorganismes biocatalitzadors no poden viure en l'alcohol donat que és un poderós antisèptic.

Concepte clau: diferència entre consideracions termodinàmiques (espontaneïtat) i cinètiques (velocitats de reacció apreciables).

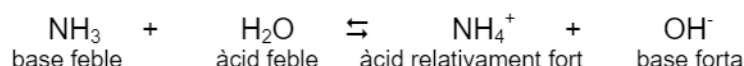
[0,4 punts]

2. Valoració de l'amoniac

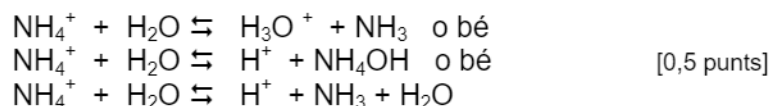
- 2.1 pH de la dissolució de
- $\text{NH}_3 = 11,50$
- (ordinada en l'origen) [0,3 punts]

Raonament del pH en el punt d'equivalència:

El pH del punt d'equivalència és molt proper a 5 (regió àcida). En el punt d'equivalència, a banda de l'aigua, l'espècie predominant és el NH_4Cl , de fet els ions NH_4^+ i Cl^- . El catió NH_4^+ és l'àcid conjugat de l'amoniac, una base feble en front de l'aigua, que en aquest dissolvent dóna lloc a la següent reacció:



D'aquesta manera, el catió amoni amb unes propietats àcides relativament fortes en front l'aigua, dóna lloc a la següent reacció que justifica el pH àcid del punt d'equivalència:



- 2.2 Càlcul de la concentració de la dissolució de
- NH_3
- :

Mirant la corba, observem que el punt d'equivalència s'assoleix quan s'han addicionat 25 mL de la dissolució d'HCl. D'aquesta manera, podem plantejar la següent equació:

$$0,005 \text{ L} \cdot x \text{ M} = 0,025 \cdot 0,114 \text{ M} \quad \text{d'on} \quad x = [\text{NH}_3] = 0,570 \text{ M} \quad [0,4 \text{ punts}]$$

- 2.3 Valoració de 5 mL d'una dissolució 0,456 M de NaOH.

$$\begin{array}{l} \text{Establiment del pH inicial:} \quad [\text{OH}^-] = 0,456 \text{ M}; \\ \quad \text{pOH} = -\text{Log } 0,456 = 0,34 \\ \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,34 = 13,66 \end{array} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

Establiment de les coordenades del punt d'equivalència:

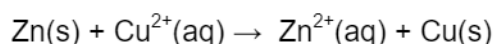
$$\text{pH} = 7,0 \quad (\text{valorem una base forta amb un àcid fort}) \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Volum de dissolució d'HCl consumit:

$$0,005 \text{ L} \cdot 0,456 \text{ M} = x \cdot 0,114 \text{ M} \quad \text{d'on} \quad x = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

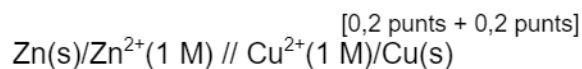
3. Piles de concentració:

- 3.1 Observant els potencials estàndard de reducció deduïm que el Zn és un metall més fàcilment oxidable que el coure (
- E^0
- més petit). D'aquesta manera, la reacció redox que es produirà en el vas de precipitats serà:

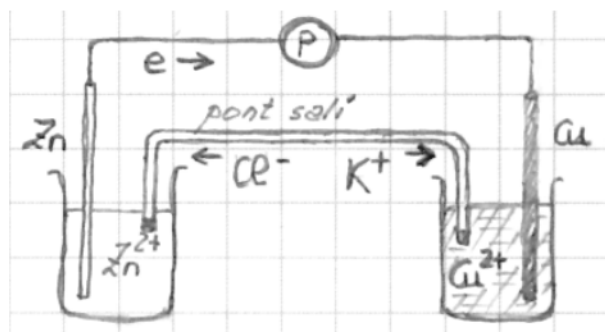


cosa que farà que sobre el Zn es dipositi una pàtina vermellosa de Cu metàl·lic, a l'hora que la dissolució perdrà (de manera gradual) la seva coloració blava (es pot acceptar que es respongui que la dissolució quedarà pràcticament incolora).

3.2 Esquema de la pila:



sentit dels electrons



esquema de la pila [0,4 punts]

sentit del corrent d'electrons [0,2 punts]

sentit del moviment dels ions [0,2 punts]

Nota: En la pila presentada s'ha considerat un pont salí constituït per una solució de KCl

3.3 Càlcul de la força electromotriu estàndard (E^0_{PILA}) a 25 °C de la pila i naturalesa del càtode:

El càtode és l'elèctrode que presenta un valor més gran del potencial de reducció i en ell té lloc la reducció. D'aquesta manera, el càtode serà:



La E^0_{PILA} (FEM^0) es calcularà a partir de la següent equació:

$$E^0_{\text{PILA}} = \text{FEM}^0 = E^0_{\text{càtode}} - E^0_{\text{ànode}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V} \quad [0,4 \text{ punts}]$$

NOTA: És habitual considerar que el càtode o l'ànode són els metalls i no els compartiments on es troben els parells redox. Tot i que això no sigui formalment correcte, s'acceptarà que s'indiqui que el càtode és el Cu.

OPCIÓ A

4A Equilibri de solubilitat:

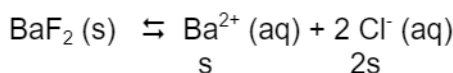
4.1 Solubilitat del BaF_2

Massa molecular de la sal = 175,3

$$\text{solubilitat} = \frac{1,300 \text{ g sal}}{L} \cdot \frac{1 \text{ mol sal}}{175,3 \text{ g sal}} = 7,416 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

[0,4 punts]

4.2 Constant producte de solubilitat del BaF_2



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = \text{s} \cdot (2\text{s})^2 = 4 \text{ s}^3 = 4 \cdot (7,416 \cdot 10^{-3})^3 = 1,63 \cdot 10^{-6}$$

[1 punt]

4.3 Solubilitat en una dissolució 0,500 M de NaF

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1,63 \cdot 10^{-6} = s' \cdot (0,500 + 2s')^2$$

i donat que s' és molt més petita que 0,500, l'equació anterior queda de la següent forma:

$$K_{ps} = 1,63 \cdot 10^{-6} = s' \cdot (0,500)^2 \text{ d'on s'obté } s' = 6,52 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [0,6 \text{ punts}]$$

5A Estructura atòmica i propietats periòdiques

5.1 Ions més estables: Na^+ , Mg^{2+} , S^{2-} , Cl^-

atès que tots ells presenten l'estructura electrònica del gas noble més proper [0,4 punts]

5.2 Ordenació de menor a major energia d'ionització:

Na , Mg , S , Cl ,

Ordre invers respecte al seu volum (o radi) atòmic. Al llarg d'un període, el radi atòmic disminueix a mesura que augmenta Z [0,6 punts]

5.3 Formulació del compost i tipus d'enllaç que s'establirà entre els àtoms:

MgCl_2 compost iònic (sal)

Enllaç iònic. Atesa la diferència d'electronegativitat que hi ha entre els elements del començament d'un període i els del final, entre ells s'establiran enllaços iònics per cessió electrònica. [0,4 punts]

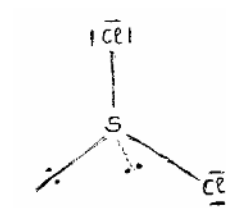
5.4 Enllaç, geometria i polaritat del SCl_2

Enllaç covalent, atesa la semblança d'electronegativitats del S i del Cl [0,3 punts]

Geometria del SCl_2 : 10 parells electrònics de valència.

Geometria semblant a la de l'aigua, així doncs, angular amb uns angles d'enllaç propers a 109° .

Molècula, doncs, polar (moment dipolar molecular no nul). [0,3 punts]

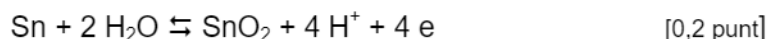


OPCIÓ B

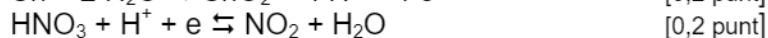
4B Equilibri redox:

4.1 Reaccions d'oxidació i reducció:

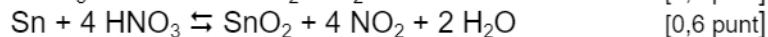
oxidació



reducció



reacció global:



4.2 Càlcul dels mL de dissolució d'àcid nítric:

Massa molecular del $\text{HNO}_3 = 63,0$

$$2,00 \text{ g Sn} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} \cdot \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Sn}} \cdot \frac{63,0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ mL dissó}}{16,0 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL dissó}}{1,09 \text{ g dissó}} = 24,35 \text{ mL}$$

[1 punt]

5. respostes a les preguntes (no cal justificació)

5.1 resposta correcta: (c) [0,5 punts]

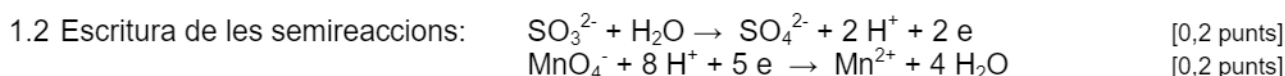
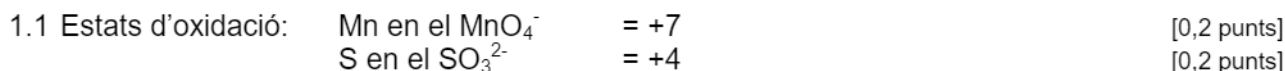
5.2 resposta correcta: (d) [0,5 punts]

5.3 resposta correcta: (b) [0,5 punts]

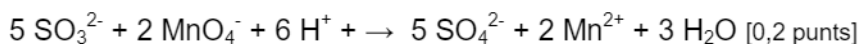
5.4 resposta correcta: (c) [0,5 punts]

SÈRIE 1

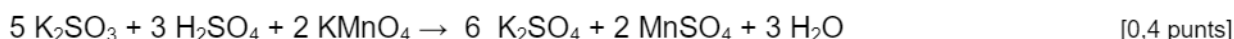
Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si un apartat necessita un resultat anterior i aquest és erroni, cal valorar la resposta independentment del valor numèric, fixant-se en el procediment de resolució (sempre que, evidentment, els valors emprats i/o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

1. Oxidació del sulfit de potassi

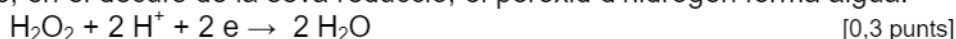
Reacció iònica ajustada:



Reacció molecular ajustada:



1.3 Al llarg de la seva reducció el MnO_4^- dona lloc a Mn^{2+} que posseeix una certa toxicitat ambiental mentre que, en el decurs de la seva reducció, el peròxid d'hidrògen forma aigua:



que és atòxica pel medi ambient [0,3 punts]

2. Fermentació acètica del vi

2.1 Molaritat de l'àcid acètic en el vinagre:

$$\frac{4,286 \text{ g àc. acètic}}{100 \text{ g vinagre}} \cdot \frac{1,120 \text{ g vinagre}}{1 \text{ mL vinagre}} \cdot \frac{1000 \text{ mL vinagre}}{1 \text{ L vinagre}} \cdot \frac{1 \text{ mol àc. acètic}}{60,0 \text{ g àc. acètic}} = 0,80 \text{ M}$$

[0,5 punts]

Càlcul del pH d'una dissolució 0,80 M de HCl.

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,80 \text{ M} \quad \text{pH} = -\text{Log } 0,80 = 0,1 \quad [0,3 \text{ punts}]$$

2.2 Volum de vinagre necessari per preparar 100 mL d'una dissolució d'àcid acètic 0,080 M.

$$0,100 \text{ L dissó} \cdot \frac{0,080 \text{ mol àc. acètic}}{1 \text{ L dissó}} \cdot \frac{1 \text{ L vinagre}}{0,800 \text{ mol àc. acètic}} = 0,010 \text{ L vinagre} = 10 \text{ mL vinagre}$$

[0,4 punts]

2.3 Material i procediment per a la preparació de 100 mL d'una dissolució 0,080 M d'àcid acètic a partir del vinagre del problema:

Material: matràs aforat de 100 mL
 pipeta aforada (o graduada) de 10 mL
 pera d'aspiració (o un altre estri adient) per pipetejar
 comptagotes o pipeta Pasteur per enrassar d'una manera precisa
 (aquest últim material no és indispensable) [0,4 punts]

Procediment: Pipetejar amb la pipeta i la pera d'aspiració els 10 mL de vinagre i disposar-los en el matràs aforat de 100 mL
 Afegir aigua destil·lada al matràs fins a la marca de volum. Ens podem ajudar, per no passar-nos de la marca, addicionant al final l'aigua necessària amb l'ajut d'un comptagotes o d'una pipeta Pasteur.
 Tapar el matràs aforat i agitar-lo per tal d'uniformar el contingut. [0,4 punts]

3. Equilibri de gasos

3.1 mols de cada substància en l'equilibri:

reacció:	$2 \text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$
mols a l'inici	0,80 0 0
mols a l'equilibri	$0,80 - 2x$ x x
molaritats	$(0,80 - 2x)/2$ $x/2$ $x/2$

[0,2 punts]

Equació de la constant d'equilibri:

$$1,56 \cdot 10^{-2} = \frac{x/2 \cdot x/2}{((0,80 - 2x)/2)^2} = \frac{x^2}{(0,80 - 2x)^2}$$

[0,2 punts]

que condueix a la següent equació de segon grau: $0,9376 x^2 + 4,99 \cdot 10^{-2} x - 9,98 \cdot 10^{-3} = 0$
 a una única arrel positiva:

$$x = 0,08$$

de manera que els mols de les espècies en equilibri seran:

$\text{HI (g)} = 0,80 - 0,16 = 0,64$	mols
$\text{H}_2 \text{ (g)} = 0,08$	mols
$\text{I}_2 \text{ (g)} = 0,08$	mols

[0,6 punts]

Càlcul de la pressió total en l'equilibri:

En el transcurs de la reacció no es produeix cap variació respecte al nombre de mols totals de gas:

$$\text{mols totals} = \text{mols inicials de IH (g)} = 0,80 - 2x + x + x = 0,80$$

[0,2 punts]

D'aquesta manera, la pressió total en l'equilibri serà:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,80 \cdot 0,08206 \cdot (273 + 400)}{2} = 22.1 \text{ atm}$$

Si el càlcul es fa en pascals, el resultat és: $2,24 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

[0,4 punts]

Efecte de la presència d'un catalitzador sobre

K_c = no té cap efecte

K_c tan sols es veu influïda per la temperatura

[0,2 punts]

Efecte de la presència d'un catalitzador sobre

la situació d'equilibri = no té cap efecte

s'acceleren les reaccions directa e inversa i l'estat d'equilibri resta invariable

[0,2 punts]

OPCIÓ A

4A Obtenció del benzè

Estimació de la variació d'entropia:

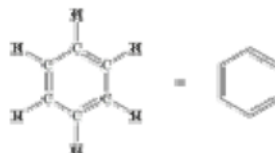
En el decurs de la reacció hi ha un guany en l'ordre molecular (tres molècules de gas donen lloc a una molècula de líquid, estructuralment més ordenada que les molècules de gas). Per aquesta raó cap esperar una variació d'entropia negativa. [0,4 punt]

Càlcul de la calor bescanviada en la formació de 50 g de benzè:

$$50,0 \text{ g benzè} \cdot \frac{1 \text{ mol benzè}}{78,0 \text{ g benzè}} \cdot \frac{-631 \text{ kJ}}{1 \text{ mol benzè}} = -404,5 \text{ kJ}$$

[0,4 punt]

Estructures de Lewis:



[0,3 punt]

Estructura de l'etí

[0,2 punt]

Estructura del benzè

[0,2 punt]

Geometries moleculars:

etí: molècula lineal amb un angle d'enllaç de 180° [0,3 punt]

benzè: molècula hexagonal amb angles d'enllaç de 120° [0,3 punt]

Distàncies d'enllaç:

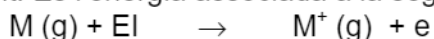
La distància d'enllaç és més petita a mesura que augmenta l'ordre d'enllaç (o nombre d'enllaços). Així, l'enllaç entre carbonis (triple) de l'etí serà més curt que el present en el benzè, donat que en aquesta molècula l'ordre d'enllaç es situa entre el valor d'un enllaç senzill i d'un doble (ordre 1,5).

[0,2 punt]

5A Energies d'ionització:

En general, quan es parla d'energia d'ionització, ens referim a la primera l'energia d'ionització d'un element situat en el seu estat fonamental. D'aquesta manera, la definició preguntada és:

5.1 Energia d'ionització d'un element: És l'energia associada a la següent reacció:



és a dir: l'energia necessària per arrencar el darrer electró de la configuració fonamental d'un element en fase gasosa i convertir-lo en el seu catió monovalent, també en fase gasosa.

Paraules clau:

energia per arrencar el darrer electró (electró de l'últim nivell energètic) [0,25 punt]

element i catió en fase gasosa [0,25 punt]

5.2 L'assignació correcta de les energies d'ionització donades, atès que pels elements d'un mateix grup el seu valor disminueix a mesura que augmenta Z, és: Li (124 kcal/mol), Na (119 kcal/mol) i K (100 kcal/mol) [0,5 punt]

5.3 Excloent les irregularitats característiques dels elements de transició i de doble transició, al llarg d'un període l'energia d'ionització augmenta, atès que augmenta l'electronegativitat dels elements i disminueix el seu radi atòmic (contracció de radi atòmic i darrer electró més atret pel nucli atòmic). [0,5 punt]

5.4 Si l'element alcalí i alcalinoterri es trobessin en el mateix període l'afirmació seria correcta. Això no obstant i donat que aquesta condició no figura en l'enunciat, podem afirmar sense cap mena de dubte que l'enunciat és fals. [0,5 punt]

OPCIÓ B

4B Equilibri de precipitació

4.1 Càlcul de la solubilitat en aigua:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2,8 \cdot 10^{-10} = s \cdot s = s^2 \quad \text{d'on solubilitat} = s = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad [0,6 \text{ punt}]$$

4.2 Càlcul de la solubilitat en NaCl 10^{-2} M

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2,8 \cdot 10^{-10} = s' \cdot (0,01 + s')$$

i com que s' serà molt més petita que $0,01 \text{ M}$ podem fer la següent aproximació:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2,8 \cdot 10^{-10} = 0,01 \cdot s' \quad \text{d'on obtenim que } s' = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M} \quad [0,8 \text{ punt}]$$

La disminució de la solubilitat d'una sal insoluble en una dissolució que conté una sal amb un ió comú s'anomena "efecte de l'ió comú" [0,2 punt]

4.3 Solubilitat en CaCl_2 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Donat que la concentració de Cl^- aportada pel CaCl_2 és $2 \cdot 0,005 \text{ M} = 0,01 \text{ M}$, i aquesta concentració és idèntica a la aportada per la de la dissolució $0,01 \text{ M}$ de NaCl , hem de deduir que l'efecte ió comú també idèntic en ambdues situacions.

[0,4 punt]

Els càlculs associats (que no cal fer-los) són:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2,8 \cdot 10^{-10} = s'' \cdot (0,01 + s'') \quad \text{donat que la concentració de } \text{Cl}^- \text{ aportada pel clorur de calci és: } 2 \cdot 0,005 \text{ M} = 0,01 \text{ M}$$

i com que s'' serà molt més petita que $0,01 \text{ M}$ podem fer la següent aproximació:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2,8 \cdot 10^{-10} = 0,01 \cdot s'' \quad \text{d'on obtenim que } s'' = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

5.B Respostes a les preguntes (no cal justificació)

5.1 resposta correcta: (c) [0,5 punts]

5.2 resposta correcta: (b) [0,5 punts]

5.3 resposta correcta: (c) [0,5 punts]

5.4 resposta correcta: (c) [0,5 punts]