

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.

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).

Pregunta 1

- a) **Formulació: CaF_2 (fluorur de calci)** [– 0,5 p si no formula bé]

Reacció: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$ [0,2 p]

Expressió de la constant de solubilitat: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$ [0,2 p]

$[\text{F}^-] = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; substituïm el valor d'aquesta concentració de fluorur a la K_{ps} i calculem la concentració d'ions calci:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow 3,9 \cdot 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot (5,0 \cdot 10^{-5})^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3,9 \cdot 10^{-11} / (5,0 \cdot 10^{-5})^2 \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La concentració màxima de calci perquè no precipiti el CaF_2 és $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ [0,6 p]

- b) Cal calcular la solubilitat del fluorur de calci:

Equilibri:	CaF_2	$\rightleftharpoons$	Ca^{2+}	+	2F^-
Inicial	a		-		-
Equilibri	a – s		s		2s

Substituïm el valor de la solubilitat (s) a la constant de solubilitat:

$$K_{ps} = (s) \cdot (2s)^2$$

$$3,9 \cdot 10^{-11} = (s) \cdot (2s)^2 \Rightarrow 3,9 \cdot 10^{-11} = 4s^3$$
[0,3 p]

Calculem la solubilitat (s):

$$s = (3,9 \cdot 10^{-11} / 4)^{1/3} \Rightarrow s = 2,136 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$
[0,3 p]

Per dissoldre $2,136 \cdot 10^{-4}$ mols de CaF_2 necessitem, com a mínim, un litre de solució (aigua).

Calculem el volum d'aigua que es necessita per a dissoldre 10,0 g de CaF_2 :

Massa molecular de $\text{CaF}_2 = (40) + (2 \times 19) = 78 \text{ g / mol}$

$$10,0 \text{ g CaF}_2 \times (1 \text{ mol CaF}_2 / 78 \text{ g CaF}_2) \times (1 \text{ L aigua} / 2,136 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaF}_2) =$$

$$= 600,2 \text{ L d'aigua}$$

Volum mínim d'aigua: 600,2 L, per a dissoldre un precipitat de 10,0 g de CaF_2 . [0,4 p]

Pregunta 2

- a) Si fem el recompte de protons i electrons dels tres elements i les seves configuracions electròniques tenim:

Na (11 protons i 11 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

Mg (12 protons i 12 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$,

S (16 protons i 16 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$

[0,2 p]

El sofre (S) té un radi atòmic més petit que el magnesi (Mg), i aquest més petit que el sodi (Na), segons les dades de la taula. Tot i que els tres elements tenen l'electró més extern en la mateixa capa ($n=3$), el sofre té més protons i electrons que el magnesi i això provoca que l'atracció de les càrregues positives (nucli) amb les negatives (electrons) sigui més gran en el sofre i el radi sigui, per tant, més petit.

En comparar el magnesi i el sodi, ens trobem (fent el mateix raonament) que el magnesi té més protons i electrons que el sodi, el que fa l'atracció de les càrregues positives (nucli) amb les negatives (electrons) sigui més gran en el magnesi i el radi sigui més petit.

[0,3 p]

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

[0,1 p]

La força d'atracció de l'electró extern (càrrega negativa) amb el nucli (càrrega positiva) depèn de la distància que els separi (radi). Com més petita sigui aquesta distància, més força d'atracció (segons la llei de Coulomb) i més costarà d'arrencar l'electró.

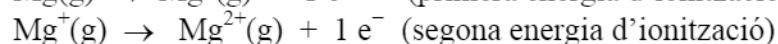
[0,2 p]

En ser el radi atòmic del sofre més petit que el del magnesi, i aquest més petit que el del sodi, costarà més arrencar l'electró més extern del sofre que del magnesi, i aquest més que del sodi. Per tant, **el potencial d'ionització del sofre serà més gran que el del magnesi, i aquest més gran que el del sodi**

[0,2 p]

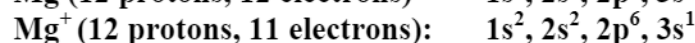
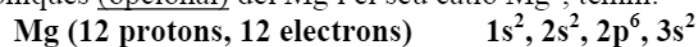
Pregunta 2

- b) La segona energia d'ionització d'un element es l'energia que cal subministrar a un ió atòmic monopositiu (en estat gasós) per arrancar-li un electró. Així, pel magnesi tenim:

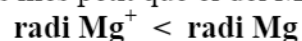


[0,2 p]

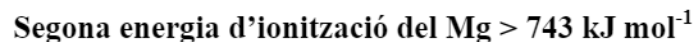
Si fem el recompte de protons i electrons (obligatori) i les configuracions electròniques (opcional) del Mg i el seu catió Mg^+ , tenim:



El catió Mg^+ té un excés de càrrega positiva (protons) en relació a la càrrega negativa (electrons); això fa que el nucli atreu amb més força els electrons i, per tant, el radi del Mg^+ és més petit que el del Mg.

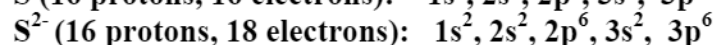
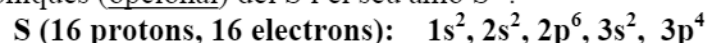


Per tant, la segona energia d'ionització del magnesi és més gran que la seva primera energia d'ionització, perquè com més petit és el radi més costa arrancar un electró i més energia cal donar-li

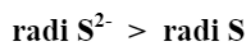


[0,4 p]

Si fem el recompte de protons i electrons (obligatori) i les configuracions electròniques (opcional) del S i el seu anió S^{2-} :



Quan el sofre (S) agafa dos electrons es forma l'anió sulfur (S^{2-}). La càrrega nuclear es manté constant, però la càrrega nuclear efectiva és menor degut als electrons addicionals. La força d'atracció sobre els electrons és menor i les repulsions entre ells augmenten; això fa que els electrons es separin i el radi augmenti.



[0,4 p]

Pregunta 3

- a) Si volem refredar la beguda que conté el recipient extern de la llauna, cal que en el recipient intern hi hagi un sòlid que en el moment d'obrir la llauna es dissolgui en aigua tot absorbint calor.

[0,2 p]

Cal triar un sòlid que la seva **entalpia de dissolució sigui positiva**.

Això vol dir: NaCl, NH_4NO_3 ó NH_4Cl .

[0,2 p]

Per triar la substància òptima agafaria aquella que amb la mateixa quantitat de massa (grams) absorbeix més quantitat de calor.

És a dir, triaria la substància que té l'**entalpia de dissolució més alta** (més positiva)

Substància òptima per refredar: NH_4Cl .

[0,1 p]

Si volem escalfar la beguda que conté el recipient extern de la llauna, cal que en el recipient intern hi hagi un sòlid que en el moment d'obrir la llauna es dissolgui en aigua tot desprenent calor.

[0,2 p]

Cal triar un sòlid que la seva **entalpia de dissolució sigui negativa**.

Això vol dir: CaCl_2 , Na_2CO_3 ó KOH.

[0,2 p]

Per triar la substància òptima agafaria aquella que amb la mateixa quantitat de massa (grams) desprèn més quantitat de calor.

És a dir, triaria la substància que té l'**entalpia de dissolució més petita** (més negativa)

Millor substància per escalfar: CaCl_2 .

[0,1 p]

Pregunta 3b) Procediment experimental:

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 NaCl 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 pujar (s'estabilitzi). Mesurem aquesta temperatura final.

[0,4 p]Material:

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

[0,3 p]Mesures experimentals que necessitem:

- Massa de NaCl
- Massa o volum de l'aigua.
- Temperatura inicial de l'aigua.
- Temperatura final de la solució, una vegada s'ha estabilitzat.

[0,3 p]

Pregunta 4

- a) Els exponents que apareixen a les concentracions ens indiquen els ordres parcials de la reacció respecte a cada reactiu. Si l'equació de velocitat és: $v = k [C_2H_5NS][H_3O^+]$, tenim:

Ordre parcial respecte $C_2H_5NS = 1$

Ordre parcial respecte $H_3O^+ = 1$

L'ordre total és la suma dels ordres parcials $\Rightarrow$ **Ordre total de la reacció = 2**

[0,2 p]

La velocitat d'una reacció ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte en variar el temps.

$$v = \Delta c / \Delta t = (\text{mol} / \text{L}) / (\text{s})$$

Unitats de la velocitat (v) $\Rightarrow$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ó $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)

[0,4 p]

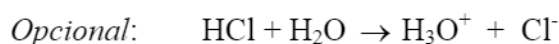
Per raonar les unitats de la constant de velocitat, agafem l'expressió de la velocitat i aïllem la constant:

$$k = v / [C_2H_5NS][H_3O^+] = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) / [(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$$

Unitats de k $\Rightarrow$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

[0,4 p]

- b) L'HCl 0,15 M (o l'àcid acètic) ens aporta una determinada concentració de H_3O^+ . Això implica una determinada velocitat de la reacció: $v = k [C_2H_5NS][H_3O^+]$



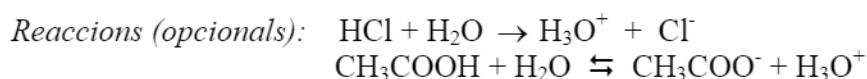
Si adicionem NaOH, els ions OH^- reaccionaran amb l'HCl 0,15 M; disminuirà la concentració de HCl i, també, la concentració d'ions H_3O^+ a la solució. Segons l'equació de velocitat, aquesta és proporcional a la concentració d'ions H_3O^+ .

$\Rightarrow$ Per tant la velocitat de la reacció disminuirà. [0,5 p]



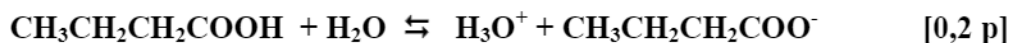
Si substituïm l'HCl 0,15 M per àcid acètic 0,15 M, estem canviant un àcid fort per un àcid feble.

A la mateixa concentració, l'àcid feble ens dona menys concentració de H_3O^+ , i per tant **disminuirà la velocitat de la reacció.** [0,5 p]



Pregunta 5

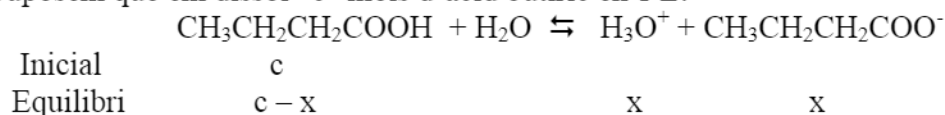
a) Reacció de l'àcid butíric en aigua:



(també seria correcte: $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7^-$)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ \text{Si } \text{pH} &= 2,72 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,72} = 1,905 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Suposem que em dissol "c" mols d'àcid butíric en 1 L:



$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]) / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{Substituïm: } 1,5 \cdot 10^{-5} = (x)(x) / (c - x) \Rightarrow 1,5 \cdot 10^{-5} = x^2 / c - x$$

$$\text{Sabem la concentració de } \text{H}_3\text{O}^+: x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,905 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$1,5 \cdot 10^{-5} = (1,905 \cdot 10^{-3})^2 / (c - 1,905 \cdot 10^{-3})$$

Resolent l'equació: $c = 0,24 \text{ mol d'àcid butíric (en 1 L de solució)}$

(es considerarà correcte si fan l'aproximació: $c - x \approx c$.
El resultat surt el mateix, si l'expressem amb dos decimals)

$$\text{Concentració inicial d'àcid butíric} = 0,24 \text{ M} \quad [0,4 \text{ p}]$$

Pregunta 5

- b) Una solució amortidora de pH és aquella que en afegir-li petites quantitats d'un àcid o d'una base (fort o feble), el pH es manté pràcticament constant (o varia molt poc).

[0,4 p]

Per tenir una solució amortidora de pH,

Cal afegir $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (o ió butanoat, o la base conjugada de l'àcid butíric) a la solució aquosa d'àcid butíric.

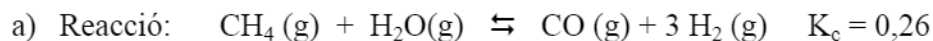
[0,4 p]

Justificació:

Cal tenir a la solució una barreja d'un àcid feble i la seva base conjugada en concentracions semblants. Això ens permetrà neutralitzar, i mantenir el pH, si li addicionem petites quantitats d'un àcid o d'una base.

[0,2 p]

- *També és correcte: afegir una mica d'una base forta, per exemple NaOH, per convertir una part de l'àcid butíric en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, i que a la solució hi hagi al final àcid butíric i la seva base conjugada en concentracions semblants, que ens permetrà neutralitzar (i mantenir el pH) si li addicionem petites quantitats d'un àcid o d'una base.*

Pregunta 6

Expressió de la constant d'equilibri:

$$K_c = ([\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3) / ([\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) \quad [0,2 \text{ p}]$$

Calculem les concentracions inicials de cada compost (moment de la injecció):

$$V = 2 \text{ L}$$

$$n(\text{metà}) = n(\text{aigua}) = n(\text{CO}) = n(\text{hidrogen}) = 0,8 \text{ mols}$$

$$[\text{CH}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = [\text{H}_2] = 0,8 / 2 = 0,4 \text{ M}$$

[0,2 p]

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

$$Q = [(0,4) \cdot (0,4)^3] / [(0,4) \cdot (0,4)] \Rightarrow Q = 0,16$$

[0,2 p]

Comparem la Q amb la K_c : $Q < K_c$

- La reacció no està en equilibri ($Q \neq K_c$)
- La reacció avançarà cap a la dreta, augmentant la concentració dels productes (CO i H_2), i disminuint la concentració dels reactius (CH_4 i aigua) per augmentar el valor de la Q, fins que s'iguali amb el valor de la K_c i s'arribi a l'equilibri.

[0,4 p]

Pregunta 6

- b) Si volem millorar el rendiment de la reacció vol dir que ens interessa fabricar el màxim de productes, és a dir, desplaçar la reacció cap a la dreta.

[0,2 p]

Variable volum: raonament

[0,4 p]

Raonament 1

Una modificació del volum, quan s'ha assolit l'equilibri, modifica la pressió total en el recipient que conté tots els compostos en forma gasosa, i això pot afectar a l'equilibri.

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

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

En la reacció del metà amb aigua, en els productes tenim més mols de gasos (4) que en els reactius (2). Per tant, si volem que la reacció es desplaci cap a la dreta (productes) caldrà augmentar el volum.

Raonament 2

Una modificació del volum fa variar les concentracions dels reactius i productes en equilibri.

Si en equilibri tenim n_1 i n_2 mols de cada producte, i n_3 i n_4 mols de cada reactiu, en un volum total V (en litres):

$$K_c = [(n_1/V) \cdot (n_2/V)^3] / [(n_3/V) \cdot (n_4/V)] = (n_1 \cdot n_2 / n_3 \cdot n_4) / V^2$$

Si augmentem el volum (V), i la K_c no ha de variar ja que només depèn de la temperatura, el quocient $(n_1 \cdot n_2 / n_3 \cdot n_4)$ ha d'augmentar. Cal que el nombre de mols de productes (n_1 i n_2) augmentin, tot disminuint els de reactius (n_3 i n_4). Millorarem així el rendiment de la reacció (desplaçament de la reacció cap a la dreta).

Variable temperatura: raonament:

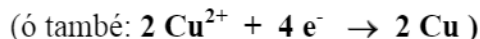
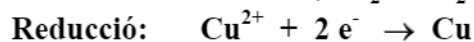
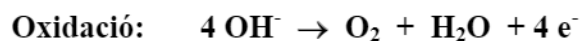
[0,4 p]

La reacció és endotèrmica ($\Delta H > 0$). Això vol dir que necessita absorbir calor per formar productes (desplaçar-se cap a la dreta).

Si augmentem la temperatura, estem subministrant més calor i afavorim la reacció cap a la dreta, millorant el rendiment de la reacció.

Pregunta 7

a) Semireaccions:



[0,4p]

Elèctrodes:

fil de coure (reducció del coure corroït a coure): **càtode****grafit** (oxidació de l'ió hidròxid a oxigen): **ànode**

[0,2 p]

Polaritats dels elèctrodes en el procés de neteja (electròlisi):

càtode: negatiu (-)**ànode: positiu (+)**

[0,2 p]

Cal unir el fil de coure i el grafit amb una pila perquè la reacció neteja de la moneda es dona en un **procés electrolític**, que sempre implica una **reacció redox no espontània**. La pila dona l'energia necessària per a produir la reacció.

[0,2 p]

*Es pot demostrar (**opcional**) calculant el potencial de la pila que donés la reacció de neteja:*

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CATODE}} - E^\circ_{\text{ANODE}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-)$$

$$E^\circ = (0,34) - (0,40) = -0,06 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Reacció no espontània (cal una pila)}$$

b) S'entén per corrosió **l'oxidació indesitjable dels metalls** degut a 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]

Tots els metalls amb un potencial estàndard de reducció inferior al potencial estàndard de reducció de l'oxigen s'oxiden, és a dir, es corroeixen.

$$E^\circ_{\text{metall}} < E^\circ_{\text{oxigen}}$$

Per deduir quin metall serà més fàcilment corroït: **quan mes baix (considerant el signe) sigui el potencial de reducció del metall, més susceptible serà el metall de ser oxidat (ser corroït)**

[0,4 p]