

SÈRIE 5

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

- a) **Formulació: Iodur d'hidrogen HI** [– 0,5 p si no formulen bé]
[En cap cas la subpregunta 1a pot tenir una puntuació negativa]

Reacció de síntesi de l'HI: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ [0,2 p]

- *Es considerarà correcte si la reacció de síntesi està igualada amb altres coeficients estequiomètrics, per exemple: $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$. Lògicament, l'expressió de la constant d'equilibri canviarà i el valor numèric final de la K_c també.*

Constant d'equilibri de concentracions: $K_c = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2])$ [0,2 p]

Dades:

Mols inicials $\text{H}_2(\text{g}) = 7,78$

Mols inicials $\text{I}_2(\text{g}) = 5,40$

Mols finals HI = 9,34

Plantejament de l'equilibri:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}(\text{g})$
mols inicials	7,78		5,40		0
mols en equilibri	$7,78 - x$		$5,40 - x$		$2x$

mols de HI en equilibri = 9,34 = $2x$

$$\Rightarrow x = 9,34 / 2 \Rightarrow x = 4,67 \quad \text{[0,2 p]}$$

Calculem les concentracions en equilibri per $V = 10,0$ litres:

$$[\text{H}_2] = (7,78 - x) / 10,0 = (7,780 - 4,67) / 10,0 = 0,311 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = (5,40 - x) / 10,0 = (5,40 - 4,67) / 10,0 = 0,073 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 9,34 / 10,0 = 0,934 \text{ M}$$

[0,2 p]

Càlcul de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]) \Rightarrow K_c = (0,934)^2 / [(0,311) \times (0,073)]$$

$$K_c = 38,4 \quad \text{[0,2 p]}$$

- *Es penalitzarà 0,1 p, si expressen la constant d'equilibri amb unitats.*

- *Si la reacció de síntesi estava igualada: $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$, la constant d'equilibri té un valor de 6,20.*

Pregunta 1

- b) **Efecte sobre la constant d'equilibri en concentracions (K_c):** [0,4 p]

La constant d'equilibri en concentracions d'una reacció **només depèn de la temperatura.**

Per tant, **la K_c no es modificarà** tant si addicionem iode com si addicionem un catalitzador, mentre mantinguem la temperatura a 445 °C.

Efecte sobre el rendiment de la reacció:

Un augment del rendiment d'una reacció implica que la reacció fabriqui més productes (HI), és a dir que la reacció es desplaça cap a la dreta.

Si addicionem més iode (reactiu) la reacció es desplaça cap a la dreta, formació de més HI, per arribar a un nou equilibri (lleï de Le Châtelier) que compleixi la mateixa K_c .

⇒ Per tant, **l'addició de iode augmenta el rendiment de la reacció.**

[0,3 p]

Si addicionem un catalitzador es modifica la velocitat de la reacció, però no l'equilibri químic. La reacció arribarà amb menys temps al mateix estat d'equilibri, fabricant la mateixa quantitat de HI.

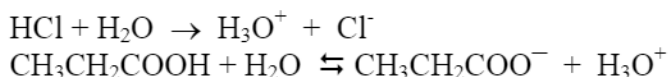
⇒ Per tant, **l'addició d'un catalitzador no modifica el rendiment de la reacció.**

[0,3 p]

Pregunta 2

- a) Les solucions d'àcid clorhídric (HCl) i àcid propiònic ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) són àcides i, a 25°C , tindran un pH per sota de 7,0. [0,2 p]

(opcional)



En ser l'HCl un àcid fort i el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ un àcid feble, a la mateixa concentració es formaran més ions H_3O^+ en la solució d'HCl, i el pH serà més petit, ja que:
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Per tant: **Vas B (pH=1,5): HCl** [0,2 p]
 Vas C (pH=4,0): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ [0,2 p]

La solució de clorur de potassi, KCl, serà neutra (pH = 7,0) ja que ni els ions K^+ ni els ions Cl^- actuen d'àcid o base en aigua (no reaccionen), ja que generarien una base forta o un àcid fort que no es forma. [0,2 p]

(opcional: $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$)

- Si raonen que el KCl és una sal neutra perquè prové d'un àcid fort i una base forta es penalitzarà 0,1 p.

Per tant: **Vas A (pH=7,0): KCl** [0,2 p]

Pregunta 2

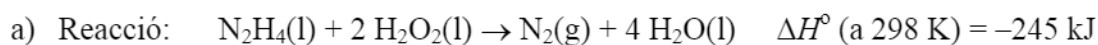
- b) Quan afegim aigua als tres vasos estem diluint les solucions.

El pH del vas A es mantindrà, ja que la solució de KCl ja era neutra i ho seguirà sent: l'aigua aporta tants ions OH^- com ions H_3O^+ .

[0,4 p]

En els vasos B i C estem diluint un àcid (fort o feble) i, per tant, baixant la seva concentració inicial. Això vol dir que la concentració que tindrem d'ions H_3O^+ deguda a la reacció serà menor. Tenint en compte la relació: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, **el pH augmentarà**.

[0,6 p]

Pregunta 3

Calculem els mols que tenim de cada reactiu:

$$\text{Massa molecular } \text{N}_2\text{H}_4 = (2 \times 14) + (4 \times 1) = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molecular } \text{H}_2\text{O}_2 = (2 \times 1) + (2 \times 16) = 34 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mols de } \text{N}_2\text{H}_4 = (1000 \text{ g}) / (32 \text{ g/mol}) = \mathbf{31,25 \text{ mols}}$$

$$\text{Mols de } \text{H}_2\text{O}_2 = (1000 \text{ g}) / (34 \text{ g/mol}) = \mathbf{29,41 \text{ mols}}$$

[0,1 p]

Raonem quin reactiu és el limitant.

El reactiu limitant és l'aigua oxigenada (H_2O_2), ja que l'estequiometria de la reacció és 1 a 2 (hidrazina / aigua oxigenada). Per reaccionar tota la hidrazina (31,25 mols) caldria el doble de mols d'aigua oxigenada (62,50 mols) i en tenim menys (29,41 mols).

[0,5 p]

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

$$q_p = \Delta H$$

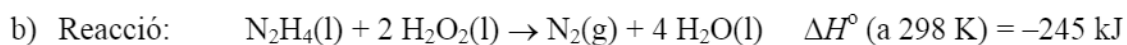
$$\Rightarrow \text{Reacció química } q_p = -245 \text{ kJ per cada 2 mols d'aigua oxigenada}$$

$$29,41 \text{ mols de } \text{H}_2\text{O}_2 \times (-245 \text{ kJ} / 2 \text{ mols de } \text{H}_2\text{O}_2) = -3602,7 \text{ kJ}$$

(signe negatiu: desprèn calor)

$$\text{Calor produïda} = \mathbf{3602,7 \text{ kJ}} \quad (\text{o } -3602,7 \text{ kJ}) \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats de la calor despesa (o són incorrectes) es penalitzarà 0,2 p

Pregunta 3

L'entalpia estàndard d'aquesta reacció està relacionada amb les energies dels enllaços trencats (reactius) i les energies dels enllaços formats (productes):

$$\Delta H^\circ = \sum n_r E_{\text{trencats}} - \sum n_p E_{\text{formats}} \quad [0,3 \text{ p}]$$

En els reactius cal trencar:

1 enllaç N-N
4 enllaços N-H
2 x 1 enllaç O-O
2 x 2 enllaços O-H

En els productes cal formar:

1 enllaç N $\equiv$ N
4 x 2 enllaços O-H

[0,4 p]

$$\Delta H^\circ = [(1 E_{\text{N-N}} + 4 E_{\text{N-H}} + 2 E_{\text{O-O}} + 4 E_{\text{O-H}})] - [(1 E_{\text{N}\equiv\text{N}}) + (8 E_{\text{O-H}})]$$

$$-245 = [(1 \times 158) + (4 \times 391) + (2 \times 146) + (4 \times 464)] - [(1 \times E_{\text{N}\equiv\text{N}}) + (8 \times 464)] =$$

$$E_{\text{N}\equiv\text{N}} = 403 \text{ kJ} \quad (\text{ó } 403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,1 p.

Pregunta 4

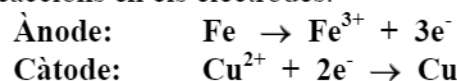
a) Ens donen la notació següent de la pila:



Per la notació de la pila sabem que primer es posa l'ànode (oxidació) i després el càtode (reducció).

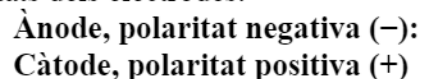
Semireaccions en els elèctrodes:

[0,2 p]



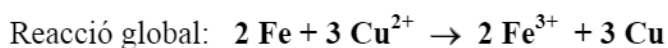
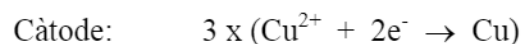
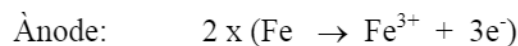
Polaritats dels elèctrodes:

[0,1 p]



Reacció global de la pila:

Multipliquem la reacció de l'ànode per 2 i la del càtode per 3, per igualar el nombre d'electrons bescanviats, i sumem les dues semireaccions:



[0,3 p]

Calculem la força electromotriu de la pila (E°):

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Càtode}} - E^\circ_{\text{Ànode}}$$

[0,1 p]

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$$

$$E^\circ = 0,34 - (-0,04) = 0,38 \text{ V}$$

Força electromotriu de la pila (FEM) = 0,38 V

[0,3 p]

- Si no indiquen les unitats de la FEM (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.

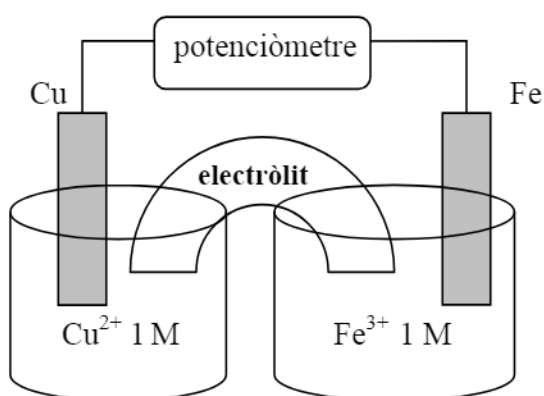
Pregunta 4

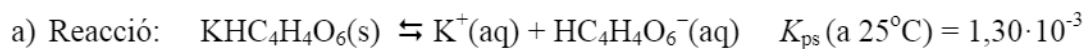
b) Muntatge experimental de la pila, material i reactius:

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

- Si no expliquen, breument, què és el pont salí es puntuarà 0,1 p sobre 0,3 p.

El dibuix següent és opcional.



Pregunta 5

Expressió de la constant del producte de solubilitat:

$$K_{\text{ps}} = [\text{K}^+] [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \quad [0,3 \text{ p}]$$

Transformem la concentració de potassi de g/L a mol / L:

$$[\text{K}^+] = 1,0 \text{ g/L}$$

$$1,0 \text{ g K}^+ / \text{L} \times (1 \text{ mol K}^+ / 39,1 \text{ g K}^+) = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ M K}^+ \quad [0,1 \text{ p}]$$

Substituïm el valor d'aquesta concentració de potassi a la K_{ps} i calculem la concentració d'ions hidrogenatartrat que pot haver-hi en equilibri perquè no precipiti l'hidrogenatartrat de potassi:

$$K_{\text{ps}} = [\text{K}^+] [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \Rightarrow 1,30 \cdot 10^{-3} = (2,56 \cdot 10^{-2}) \cdot [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$$

$$[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = 1,30 \cdot 10^{-3} / (2,56 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = 5,08 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si no indica les unitats (o són incorrectes) es penalitza 0,2 p.

Transformem la concentració d'hidrogenatartrat de mol/L a g/L:

$$\text{Massa molar HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- = 1 + (12 \times 4) + (4 \times 1) + (16 \times 6) = 149 \text{ g/mol}$$

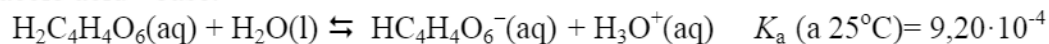
$$5,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- / \text{L} \times (149 \text{ g HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- / 1 \text{ mol HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-) = 7,57 \text{ g/L HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$$

La concentració màxima d'ions hidrogenatartrat perquè no precipiti l'hidrogenatartrat de potassi és 7,57 g/L.

[0,2 p]

Pregunta 5

b) Reacció àcid - base:



Expressió de la constant d'acidesa:

$$K_a = [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \quad [0,3 \text{ p}]$$

Dades de la concentració en equilibri conegudes en el vi:

$$[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Aïllem la concentració de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de l'expressió de la constant d'acidesa i substituïm els valors coneguts en el vi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a ([\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] / [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-])$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,20 \cdot 10^{-4} (3,3 \cdot 10^{-3} / 3,0 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,012 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,4 \text{ p}]$$

Calculem el pH de la solució:

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

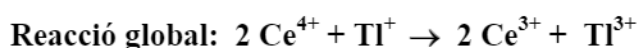
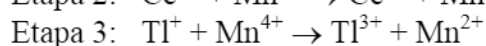
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(1,012 \cdot 10^{-4})$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,0$$

El pH del vi, a 25 °C, és 4,0.**[0,3 p]**

Pregunta 6

- a) La reacció global la trobem sumant les equacions de les tres etapes del mecanisme de reacció:



[0,3 p]

Concepte de catalitzador:

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

[0,2 p]

Com intervé el catalitzador en la cinètica d'una reacció:

[0,5 p]

El catalitzador modifica el mecanisme de reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació.

Justificació: han d'emprar 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 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.

- Si no ho justifiquen amb un model es penalitza 0,3 p.

Pregunta 6

- b) La reacció global segueix una cinètica d'ordre 1 respecte al Ce^{4+} i d'ordre 1 respecte al Mn^{2+} . L'equació de la velocitat de la reacció global és:

$$v = k [\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}] \quad [0,3 \text{ p}]$$

La velocitat d'una reacció 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**:

$$v = \Delta c / \Delta t$$

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

- Si donen bé les unitats, però sense justificar-les es penalitzarà 0,2 p.
- És correcte si ho expressen com: $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$, M/s ó $\text{mol/L} \cdot \text{s}$

Les unitats de la constant de velocitat depenen de l'ordre total de la reacció (en aquest cas 2):

$$k = v / [\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]$$

$$\text{unitats de } k \Rightarrow (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) / [(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$$

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

- Si donen bé les unitats, però sense justificar-les es penalitzarà 0,2 p.
- És correcte si ho expressen com: $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $(\text{M} \cdot \text{s})^{-1}$, $1/\text{M} \cdot \text{s}$ ó $\text{L/mol} \cdot \text{s}$.

Pregunta 7

- a) **Formulació:** 2-propanol: $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
àcid propanoic: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

[– 0,5 p si no formulen bé]

- *No és obligatori que els formulin, però si ho fan i la fórmula d'un dels dos és incorrecta es penalitzaran 0,5 p (tan si les fórmules errònies són una com si són dues)*

[En cap cas la subpregunta 7a pot tenir una puntuació negativa]

Absorció de radiació infraroja.

[0,4 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.

Identificació del compost pur:

[0,6 p]

Opcional: formulació i llistat de tots els tipus d'enllaços

⇒ 2-propanol: $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
Tenim enllaços C–C, C–H, C–O i O–H

⇒ àcid propanoic: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Tenim enllaços C–C, C–H, C=O, C–O i O–H.

Tenim com a possibles compostos **un alcohol i un àcid carboxílic.**

En ambdós compostos tenim un enllaç O–H. **L'absorció de la radiació IR de l'enllaç O–H és diferent en un alcohol (pic a $3200\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$) que en un àcid carboxílic (pic a $2500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$).**

A més, un àcid carboxílic ha de mostrar l'absorció de la radiació IR de l'enllaç C=O (pic a $1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$), que no s'ha de veure en un alcohol ja que no té aquest tipus d'enllaç.

De l'espectre IR de la figura es dedueix que es tracta d'un alcohol, ja que observem el pic de l'enllaç O–H (pic ampla entre $3200\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$) i no observem el pic del grup C=O, entre $1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$.

⇒ Per tant el compost pur és el 2-propanol

Pregunta 7

b) La longitud d'ona (λ) d'una radiació és la inversa del nombre d'ona ($\bar{\nu}$)

$$\lambda = 1 / \bar{\nu} \quad [0,1 \text{ p}]$$

Substituïm: $\lambda = 1 / 900$

$$\Rightarrow \text{Longitud d'ona: } \lambda = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no posen unitats (o estan malament) es penalitzarà 0,1 p.

La relació entre la freqüència d'una radiació la longitud d'ona és: $\nu = c / \lambda$ [0,1 p]

Transformem la longitud d'ona de cm a m:

$$\lambda = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \times (1 \text{ m} / 100 \text{ cm}) = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Substituïm: $\nu = 3,00 \cdot 10^8 / 1,11 \cdot 10^{-5}$

$$\Rightarrow \text{Freqüència: } \nu = 2,70 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ó } 2,70 \cdot 10^{13} \text{ Hz}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no posen unitats (o estan malament) es penalitzarà 0,1 p.
- És correcte calcular la freqüència a partir del nombre d'ona: $\nu = c \bar{\nu}$

A partir de l'equació de Planck podem relacionar l'energia de la radiació (E) amb la freqüència (ν):

$$E = h \nu \quad [0,2 \text{ p}]$$

Substituïm: $E = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 2,70 \cdot 10^{13}$

$$\Rightarrow \text{Energia: } E = 1,79 \cdot 10^{-20} \text{ J} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no posen unitats (o estan malament) es penalitzarà 0,1 p.
- És correcte calcular l'energia de la radiació a partir de la longitud d'ona o el nombre d'ona: $E = h c / \lambda$ ó $E = h c \bar{\nu}$