Generalitat de Catalunya
Consell Interuniversitari de Catalunya
Oficina d'Accés a la Universitat

2023

Proves d'accés a la universitat

Química

Sèrie 1

Qualificació			TR
Qüestions	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
	7		
Suma de notes parcials			
Qualificació final			

Etiqueta de l'alumne/a

Ubicació del tribunal .....

Número del tribunal .....

Etiqueta de qualificació

Etiqueta del corrector/a

Responeu a QUATRE de les set qüestions següents. En el cas que respongueu a més qüestions, només es valoraran les quatre primeres.

Cada qüestió val 2,5 punts.

1. La hidrazina (N_2H_4) i la dimetilhidrazina ($N_2H_2(CH_3)_2$) són combustibles líquids. La hidrazina reacciona amb l'oxigen i s'obté $H_2O(g)$ i $N_2(g)$. La dimetilhidrazina reacciona amb l'oxigen i s'obté $H_2O(g)$, $N_2(g)$ i $CO_2(g)$.

a) Escriviu les dues reaccions de combustió. Calculeu l'entalpia estàndard de reacció de cada combustible a 298 K. Si us demanessin consell en l'elecció d'un dels dos combustibles per a fer senyals des d'un vaixell, considerant que la bodega del vaixell està gairebé al límit del pes permès, quin dels dos aconsellaríeu? Justifiqueu la resposta.
[1,25 punts]

b) Representeu el diagrama entàlpic del procés de combustió de la hidrazina. A l'etiqueta d'un envàs que conté hidrazina, s'observen els dos pictogrames següents. Expliqueu què volen dir aquests pictogrames i de quins perills ens alerten.
[1,25 punts]

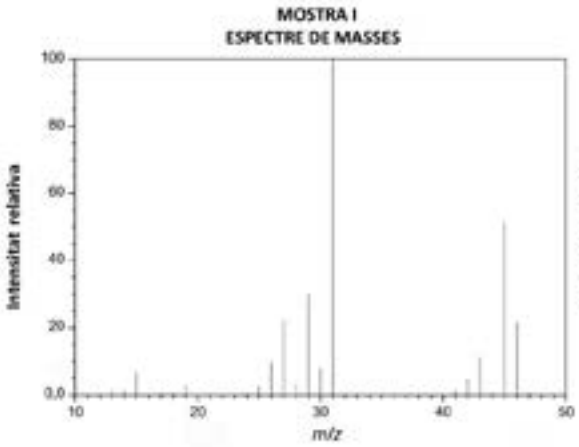
Pictograma 1

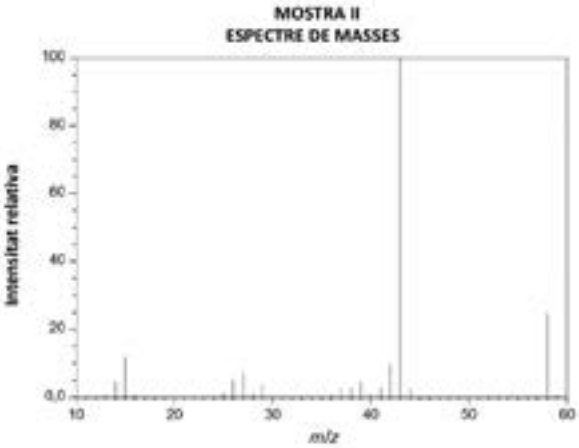
Pictograma 2

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12; N = 14,0; O = 16,0.
Entalpies estàndard de formació a 298 K:

Substància	$N_2H_4(l)$	$N_2H_2(CH_3)_2(l)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
ΔH_f^o *(kJ mol^{-1})*	50,6	42,0	–241,8	–393,5

2. En una empresa química que produeix dissolvents tenen un problema d'identificació de dos lots elaborats, un d'etanol i un altre d'acetona, també anomenada *propanona*. Per poder identificar quin dissolvent hi ha en cada lot, realitzen un espectre de masses d'una mostra de cada un dels lots.





a) Formuleu l'etanol i l'acetona. Indiqueu quin és el pic base i el pic de l'ió molecular dels espectres de cada mostra. Quina informació ens donen aquests pics? Quin espectre correspon a cada dissolvent? Justifiqueu les respostes.

[1,25 punts]

b) El pic característic per a identificar una cetona en un espectre d'absorció infraroig (IR) correspon a un nombre d'ona de 1 700 cm^{-1}. Calculeu la longitud d'ona, la freqüència i l'energia corresponents a aquest pic.

[1,25 punts]

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12; O = 16,0.
Velocitat de la llum en el buit: $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ m s^{-1}.
Constant de Planck: $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J s.

3. El clorur de sulfuril (SO_2Cl_2) és un líquid a temperatura ambient d'olor punyent que sovint s'utilitza com a font de clor gasós, ja que pel fet de ser un líquid és més fàcil d'emmagatzemar i manipular. És molt emprat en la síntesi de compostos orgànics per a transformar enllaços C–H en enllaços C–Cl. També s'ha utilitzat, en el tractament de la roba de llana, perquè no s'encongeixi. El clorur de sulfuril s'obté industrialment per reacció entre el clor i el diòxid de sofre, emprant carbó actiu com a catalitzador. S'ha realitzat la reacció d'obtenció de SO_2Cl_2 en un recipient tancat d'1,0 L a 400 K:

$$Cl_2(g) + SO_2(g) \rightleftarrows SO_2Cl_2(g) \qquad \Delta H^\circ < 0$$

a) Quan la reacció ha arribat a l'equilibri, s'ha comprovat que el recipient contenia 0,40 mol de SO_2Cl_2, 0,10 mol de SO_2 i 0,50 mol de Cl_2. Determineu el valor de la constant d'equilibri en concentracions (K_c). Si, després d'assolir l'equilibri, s'addicionen 0,30 mol de SO_2 a la mescla de reacció, quina és la nova concentració de clorur de sulfuril en l'equilibri?

[1,25 punts]

b) Raoneu quin efecte tindria sobre el rendiment de la reacció:

— un augment de la temperatura del recipient;
— un augment del volum del recipient;
— l'eliminació del catalitzador.

Raoneu també quin efecte tindrien sobre el valor de la K_c les tres accions mencionades anteriorment.

[1,25 punts]

4. L'àcid hipoclorós (HClO) es considera un dels desinfectants més potents i és utilitzat en centres sanitaris amb la voluntat d'extremar les mesures de desinfecció de les seves instal·lacions arran de la covid-19. Sovint aquest àcid feble s'utilitza com a desinfectant en solucions de concentració 0,05 M.

a) Calculeu la constant d'acidesa de l'àcid hipoclorós, sabent que una solució aquosa 0,30 M d'aquest àcid té un pH de 4,02 a 25 °C. Un altre àcid, l'àcid clorós ($HClO_2$), té una constant d'acidesa K_a d'$1{,}00 \times 10^{-2}$. Quin pH tindrà una solució de concentració 0,30 M d'aquest segon àcid?

[1,25 punts]

b) En valorar 40,0 mL d'una solució de desinfectant, de concentració d'àcid hipoclorós desconeguda, amb una solució aquosa d'hidròxid de sodi (NaOH) 0,05 M, necessitem 33,0 mL d'aquesta base per a arribar al punt final. Escriviu la reacció de valoració. Quina és la concentració d'àcid hipoclorós en el desinfectant? Aquesta concentració és major o menor que la concentració habitual dels desinfectants emprats més freqüentment? Digueu si el pH en el punt d'equivalència serà àcid, neutre o bàsic, i justifiqueu la resposta.

[1,25 punts]

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.

5. L'acetaldehid (CH_3CHO) es descompon en metà i monòxid de carboni segons la reacció següent:

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g) \quad \Delta H^\circ\,(298\ K) = -20\ kJ\ mol^{-1}$$

Aquesta reacció té una energia d'activació de 188 kJ mol^{-1} sense emprar cap catalitzador i una energia d'activació de 135 kJ mol^{-1} emprant iode com a catalitzador.

a) Justifiqueu si es tracta d'una reacció endotèrmica o exotèrmica. Calculeu el valor de l'entalpia estàndard de formació de l'acetaldehid a 298 K. Dibuixeu en un mateix gràfic l'energia de la reacció en funció de la coordenada de reacció de la reacció catalitzada i no catalitzada, tot indicant la posició dels estats de transició, les energies d'activació i l'entalpia de reacció.

[1,25 punts]

b) Determineu les energies d'activació de la reacció de síntesi de l'acetaldehid a partir de metà i monòxid de carboni del procés catalitzat i no catalitzat. Què és un catalitzador? Raoneu, a partir del model cinètic de l'estat de transició, com afecta un catalitzador a la velocitat de la reacció.

[1,25 punts]

DADES: Entalpies estàndard de formació a 298 K:

Substància	$CH_4(g)$	$CO(g)$
ΔH_f° *(kJ mol^{-1})*	–75	–111

6. El sulfat de bari ($BaSO_4$) és un compost poc soluble en aigua que s'utilitza com a contrast radiològic en anàlisis de raigs X de l'esòfag, l'estómac i els intestins. Generalment, cal beure una suspensió de sulfat de bari una o dues vegades abans de l'anàlisi radiològica.

a) Calculeu la solubilitat molar del sulfat de bari en aigua. Calculeu quina quantitat d'ió bari (Ba^{2+}), en mg, s'ingereix si es prenen 200 mL d'una solució saturada de sulfat de bari abans d'una anàlisi radiològica.

[1,25 punts]

b) Alguns estudis indiquen que aproximadament el 2 % de la població és al·lèrgica a l'ió bari. En el cas que un pacient sigui al·lèrgic a l'ió bari, raoneu si afegir una certa quantitat de sulfat de sodi (Na_2SO_4) a la suspensió de sulfat de bari que cal prendre seria bo per a disminuir els efectes de l'al·lèrgia. A les persones al·lèrgiques a l'ió bari, quina suspensió els provocarà més al·lèrgia: una de sulfat de bari o una de carbonat de bari ($BaCO_3$)? Justifiqueu la resposta.

[1,25 punts]

DADES: Constants del producte de solubilitat a 25 °C: K_{ps} ($BaSO_4$) = $1{,}1 \times 10^{-10}$; K_{ps} ($BaCO_3$) = $3{,}2 \times 10^{-9}$.
Masses atòmiques relatives: Ba = 137,3; S = 32,1; O = 16,0.

7. El recobriment electrolític amb crom s'utilitza per a protegir superfícies metàl·liques de la corrosió, així com per a millorar-ne l'aspecte i les prestacions.

a) Es vol cromar un objecte d'acer rectangular que té una superfície de 1 400 cm^2 amb una capa de crom de 0,1 mm de gruix. Per a fer-ho, es col·loca aquest objecte com a càtode en una cubeta d'electròlisi que conté ions Cr^{3+} en solució. Escriviu la reacció d'electrodeposició del crom. Si el corrent és de 20,0 A, quantes hores ha de durar l'electròlisi?

[1,25 punts]

b) Els ànodes de sacrifici també s'utilitzen com a sistema de protecció anticorrosiu. Aquests recobriments s'oxiden abans que el metall que protegeixen. Justifiqueu quins dels metalls de la taula següent podrien utilitzar-se com a ànodes de sacrifici per a protegir una superfície que conté ferro. Definiu *oxidant* i *reductor*. En la vida quotidiana, quins són els principals agents causants de la corrosió dels metalls?

[1,25 punts]

Potencials estàndard de reducció a 298 K:

$E°(Cu^+/Cu)$	$E°(Co^{2+}/Co)$	$E°(Fe^{2+}/Fe)$	$E°(Zn^{2+}/Zn)$	$E°(Al^{3+}/Al)$	$E°(Mg^{2+}/Mg)$
0,52 V	–0,28 V	–0,44 V	–0,76 V	–1,66 V	–2,37 V

DADES: Densitat del crom: 7,1 g cm^{-3}.
Constant de Faraday: $F = 9{,}65 \times 10^4$ C mol^{-1}.
Massa atòmica relativa: Cr = 52,0.

Etiqueta de l’alumne/a

Institut d’Estudis Catalans

L’Institut d’Estudis Catalans ha tingut cura de la correcció lingüística i de l’edició d’aquesta prova d’accés

Sèrie 1

L'alumnat ha de respondre 4 preguntes de les 7 proposades.

Cada pregunta (qüestió) consta de dos apartats (a i b) que valen sempre 1,25 punts.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si un càlcul 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 aquell apartat, com s'explicita en la pauta. En cap cas un apartat pot tenir una puntuació "negativa".

Pregunta 1a

Reaccions de combustió

1. Reacció de combustió de la hidrazina

$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$ **[0,20 p.]**

2. Reacció de combustió de la dimetilhidrazina

$N_2H_2(CH_3)_2(l) + 4\ O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 4\ H_2O(g) + 2\ CO_2(g)$ **[0,20 p.]**

Càlcul de les entalpies estàndard de reacció

$$\Delta H^o_{\text{reacció}} = (\sum n_p\ \Delta H^o_{f\ \text{productes}}) - (\sum n_r\ \Delta H^o_{f\ \text{reactius}})$$

1. Entalpia estàndard de combustió de la hidrazina

$(\Sigma\ n_p\ \Delta H^o_{f,\ \text{productes}}) = [(1 \times \Delta H^o_{f,}\ N_2) + (2 \times \Delta H^o_{f,}\ H_2O)]$

$(\Sigma\ n_r\ \Delta H^o_{f,\ \text{reactius}}) = [(1 \times \Delta H^o_{f,}\ N_2H_4) + (1 \times \Delta H^o_{f,}\ O_2)]$

$\Delta H^o_{\text{reacció}} = [0 + 2 \times (-241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1})] - [1 \times (50{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) + 0]$

$\mathbf{\Delta H^o_{reacció} = -534{,}2\ kJ\ mol^{-1}}$ **[0,30 p.]**

2. Entalpia estàndard de combustió de la dimetilhidrazina

$(\Sigma\ n_p\ \Delta H^o_{f,\ \text{productes}}) = [(1 \times \Delta H^o_{f,}\ N_2) + (4 \times \Delta H^o_{f,}\ H_2O) + (2 \times \Delta H^o_{f,}\ CO_2)]$

$(\Sigma\ n_r\ \Delta H^o_{f,\ \text{reactius}}) = [(1 \times \Delta H^o_{f,}\ N_2H_2(CH_3)_2) + (4 \times \Delta H^o_{f,}\ O_2)]$

$\Delta H^o_{\text{reacció}} = [0 + 4 \times (-241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}) + 2 \times (-393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}] - [1 \times (42{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) + 4 \times 0]$

$\mathbf{\Delta H^o_{reacció} = -1.796{,}2\ kJ\ mol^{-1}}$ **[0,30 p.]**

Elecció d'un dels combustibles

Canvi $\Delta H^o_{reacció}$ de kJ mol^{-1} a kJ g^{-1}:

- Massa molar del N_2H_4: $2 \times 14 + 4 \times 1 = 32$ g mol^{-1}
- Massa molar del $N_2H_2(CH_3)_2$: $2 \times 14 + 8 \times 1 + 2 \times 12 = 60$ g mol^{-1}

Hidrazina $\Rightarrow \mathbf{\Delta H^o_{reacció}} = -534{,}2\ \text{kJ mol}^{-1} \times 1\ \text{mol}\ N_2H_4/32\ \text{g} = \mathbf{-16{,}7\ kJ\ g^{-1}}$

Dimetilhidrazina $\Rightarrow \mathbf{\Delta H^o_{reacció}} = -1.796{,}2\ \text{kJ mol}^{-1} \times 1\ \text{mol}\ N_2H_2(CH_3)_2/60\ \text{g} = \mathbf{-29{,}9\ kJ\ g^{-1}}$

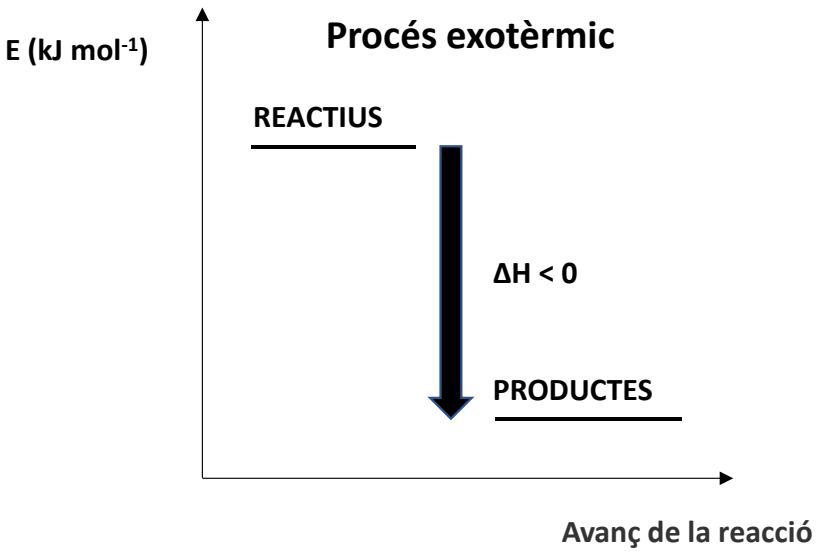
Justificació:

Com que la limitació és de pes, serà preferible utilitzar aquell combustible que generi més energia per unitat de massa. Es **recomana** utilitzar **dimetilhidrazina**, ja que **produeix més energia per unitat de massa** (–29,9 kJ g^{-1}). **[0,25 p.]**

Pregunta 1b

Diagrama entàlpic del procés de combustió de la hidrazina

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H^o_{reacció} < 0$$



[0,65 p.]

Pictogrames

Perillós per aspiració: aquest producte pot arribar a l'organisme per inhalació i causar efectes greus, aguts o crònics molt diversos en la salut. Es recomana evitar el contacte amb el cos humà.

[0,30 p.]

Irritació cutània: aquest producte, per contacte breu, perllongat o repetitiu amb la pell o les mucoses, pot provocar una reacció inflamatòria.

[0,30 p.]

Pregunta 2a

Formulació

Etanol: CH_3CH_2OH
Acetona o propanona: CH_3COCH_3

(–0,5 p. si no formulen bé qualsevol dels compostos.)

Identificació del pic base i el pic de l'ió molecular

Mostra I
Pic base: m/z= 31
Pic de l'ió molecular: m/z= 46 **[0,25 p.]**

Mostra II
Pic base: m/z= 43
Pic de l'ió molecular: m/z= 58 **[0,25 p.]**

Informació que donen els pics

- El *pic base* és el fragment més estable i s'hi assigna sempre una intensitat relativa del 100%, ja que és el més abundant en la mescla d'ions que es produeix.
- *El pic d'ió molecular* (o ió pare) apareix com el pic de massa més gran i correspon a la massa molar del compost. La molècula s'ha ionitzat, però no s'ha trencat.

[0,25 p.]

Identificació justificada dels espectres

Càlcul de la massa molar

- Massa molar del CH_3CH_2OH: $6 \times 1 + 2 \times 12 + 1 \times 16 = 46$ g mol^{-1}
- Massa molar del CH_3COCH_3: $6 \times 1 + 3 \times 12 + 1 \times 16 = 58$ g mol^{-1}

[0,10 p.]

Identificació i justificació

- La **mostra I és l'etanol**, perquè el pic del seu ió molecular coincideix amb la massa molar de l'etanol 46 g mol^{-1}.
- La **mostra II és l'acetona**, perquè el pic del seu ió molecular coincideix amb la massa molar de l'acetona o propanona 58 g mol^{-1}.

[0,40 p.]

Pregunta 2b

Càlcul de la longitud d'ona

Nombre d'ona = 1.700 cm^{-1}

- El nombre d'ona és l'invers de la longitud d'ona:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

[0,10 p.]

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{1}{1.700\ cm^{-1}} = 5{,}882\ x\ 10^{-4}\ cm$$

$$\boldsymbol{\lambda = 5{,}882\ x\ 10^{-4} cm}$$

[0,35 p.]

Càlcul de la freqüència

$\lambda = c / \nu$ **[0,10 p.]**

- És necessari canviar les unitats de la longitud d'ona de cm a m:

$5{,}882 \times 10^{-4}\ cm = 5{,}882 \times 10^{-6}\ m$

$\nu = c / \lambda \Rightarrow \nu = 3{,}0 \times 10^{8}\ m\ s^{-1} / 5{,}882 \times 10^{-6}\ m$

$\boldsymbol{\nu = 5{,}10 \times 10^{13}\ s^{-1}}$ (o $\mathbf{5{,}10 \times 10^{13}}$ Hz) **[0,30 p.]**

Càlcul de l'energia

- L'equació de Planck relaciona l'energia de la radiació amb la freqüència:

$E = h\ \nu$ **[0,10 p.]**

$E = h\ \nu \Rightarrow E = 6{,}63 \times 10^{-34}\ J\ s \times 5{,}10 \times 10^{13}\ s^{-1}$

$\boldsymbol{E = 3{,}38 \times 10^{-20}\ J}$ **[0,30 p.]**

Pregunta 3a

Càlcul de la constant d'equilibri en concentracions (K_c)

	$Cl_2(g)$ +	$SO_2(g)$ ⇄	$SO_2Cl_2(g)$
Mols inici	--	--	--
Mols equilibri	0,5	0,1	0,4

Càlcul de les concentracions en equilibri (en M) de cada compost (V=1 L):

Concentració de Cl_2 en l'equilibri = 0,5 mol / 1 L = **0,5 M**
Concentració SO_2 en l'equilibri = 0,1 mol / 1 L = **0,1 M**
Concentració SO_2Cl_2 en l'equilibri = 0,4 mol / 1 L = **0,4 M** **[0,15 p.]**

Càlcul de la constant d'equilibri (K_c):

$$K_c = \frac{[SO_2Cl_2]}{[Cl_2]\,[SO_2]} = \frac{0{,}4\ M}{0{,}5\ M \cdot 0{,}1M} = 8{,}0$$

⇒ K_c = 8,0 **[0,25 p.]**

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

Nova concentració en l'equilibri després d'afegir 0,3 mols de SO_2

	$Cl_2(g)$ +	$SO_2(g)$ ⇄	$SO_2Cl_2(g)$
Mols inici	0,5	0,1+0,3	0,4
Mols equilibri	0,5-x	0,4-x	0,4+x
Concentracions equilibri	(0,5-x)/1	(0,4-x)/1	(0,4+x)/1

[0,15 p.]

Càlcul valor de x:

$$K_c = 8 = \frac{[SO_2Cl_2]}{[Cl_2]\,[SO_2]} = \frac{(0{,}4 + x)}{(0{,}5 - x) \cdot (0{,}4 - x)} = \frac{(0{,}4 + x)}{0{,}2 - 0{,}9\,x + x^2}$$

[0,25 p.]

Reordenant termes s'obté una equació de segon grau:

$$(0{,}4 + x) = 8\,(0{,}2 - 0{,}9\,x + x^2) \Rightarrow 8\,x^2 - 8{,}2\,x + 1{,}2 = 0$$

Resolent l'equació de segon grau s'obté $x_1 = 0{,}848$ i $x_2 = 0{,}177$.

El valor $x_1 = 0{,}848$ donaria concentracions negatives, només el valor 0,177 donarà resultats coherents. **⇒ x = 0,177**

[0,20 p.]

Càlcul de la concentració (en M) en equilibri del clorur de sulfuril (V=1,0 L):

$[SO_2Cl_2]$ l'equilibri = (0,4 mol + x) / 1 L = (0,4 mol + 0,177 mol) / 1 L = **0,577 M**

⇒ La concentració de clorur de sulfuril en l'equilibri és 0,557 M.

[0,25 p.]

Pregunta 3b

Com afecta el rendiment de la reacció

- *Un augment de temperatura*

La reacció és exotèrmica ($\Delta H^o < 0$). Això ens indica que la reacció desprèn calor en la reacció directa per formar els productes (cap a la dreta) i absorbeix calor en la reacció inversa per formar els reactius (cap a l'esquerra). Un augment de temperatura implica aportar calor al sistema i afavorir la reacció endotèrmica.

⇒ **Afavorim la reacció inversa** (cap a l'esquerra), formació de diòxid de sofre i clor gasós, i es produirà menys SO_2Cl_2.
⇒ **Disminueix el rendiment de la reacció.**

[0,30 p.]

- *Un augment del volum del recipient*

En augmentar el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior. La reacció es desplaçarà cap a on hi ha més mols de gasos (*coeficients estequiomètrics*) per tornar a una nova situació d'equilibri.

Mols de gasos reactius = 1 + 1 = 2 i mols de gasos productes = 1.

⇒ La reacció es desplaçarà cap a l'esquerra i es produirà menys SO_2Cl_2.
⇒ **Disminueix el rendiment de la reacció.** **[0,30 p.]**

- *Eliminació del catalitzador*

Els catalitzadors modifiquen la velocitat de la reacció i no afecten l'equilibri químic.

⇒ **El rendiment de la reacció no quedarà afectat.**

[0,25 p.]

Com afecta el valor de la constant d'equilibri en concentracions (K_c) l'augment de temperatura i volum, i l'eliminació del catalitzador.

Per a una determinada reacció, la constant d'equilibri K_c **només depèn de la temperatura**, ni la variació de volum, ni la presència o no d'un catalitzador l'afectaran.

⇒ **La variació de volum i la presència o no d'un catalitzador no varien la K_c.**

En ser una **reacció exotèrmica** ($\Delta H^o < 0$), **l'augment de temperatura afavoreix la reacció cap a l'esquerra** (reactius).

⇒ **La K_c disminueix.** **[0,40 p.]**

Pregunta 4a

Constant d'acidesa de l'àcid hipoclorós (HClO)

L'àcid hipoclorós en solució aquosa es dissocia:

$$HClO(aq) + H_2O \rightleftarrows ClO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Càlcul de concentració d'ió d'hidroni (oxidani/oxoni)

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ i pH = 4,02 ⇒ $[H_3O^+] = 10^{-4,02} = 9,55\cdot10^{-5}$ M ⇒ **$[H_3O^+] = 9,55\cdot10^{-5}$ M**

[0,25 p.]

Concentracions de totes les espècies en l'equilibri

	HClO	ClO^-	H_3O^+
Concentració inicial	0,30	0	0
Canvis	– x	+ x	+ x
Concentració equilibri	$0,30 - 9,55\cdot10^{-5}$	$9,55\cdot10^{-5}$	$9,55\cdot10^{-5}$

⇒ Es pot fer la consideració següent: **$0,3 - 9,55\cdot10^{-5} \simeq 0,3$**

El valor de la constant d'acidesa per a l'àcid hipoclorós serà el següent:

$$K_a = \frac{[ClO^-]\cdot[H_3O^+]}{[HClO]} = \frac{(9,55\cdot10^{-5}M)\cdot(9,55\cdot10^{-5}M)}{0,30\,M} = 3,04\times10^{-8}$$

⇒ L'àcid hipoclorós té una ***K_a* = 3,04·10^{-8}.** **[0,35 p.]**

pH d'una solució 0,30 M de $HClO_2$

L'àcid clorós en solució aquosa es dissocia:

$$HClO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows ClO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 1,00\times10^{-2}$$

Concentracions de totes les espècies en l'equilibri:

	$HClO_2$	ClO_2^-	H_3O^+
Concentració inicial	0,30	0	0
Canvis	– x	+ x	+ x
Concentració equilibri	0,30 – x	x	x

$$K_a = \frac{[ClO_2^-]\cdot[H_3O^+]}{[HClO_2]} = \frac{(x)^2}{(0,3-x)} = 1,00\times10^{-2}$$ ***(equació 1)*** **[0,35 p.]**

Resolent l'equació de segon grau, $x^2 + 1,00\cdot10^{-2}\,x - 3,00\cdot10^{-3} = 0$ ⇒ **x = 0,05 M**

x = $[H_3O^+]$ = 0,05 M ⇒ pH = - log $[H_3O^+]$ = - log [0,05] = 1,30 ⇒ **pH = 1,30**

[0,30 p.]

Pregunta 4b

Reacció de valoració

$$HClO(aq) + OH^-(aq) \rightarrow ClO^-(aq) + H_2O$$ **[0,20 p.]**

Concentració de HClO en el desinfectant

A partir de la reacció igualada (estequiometria 1 a 1 perquè es tracta d'un àcid monopròtic) i sabent que:

$[NaOH] = 0{,}05$ M; $V_{NaOH} = 33{,}0$ mL $= 0{,}033$ L

$V_{HClO} = 40{,}0$ mL $= 0{,}040$ L

es pot calcular [HClO]:

$[HClO] \times 0{,}040 \text{ L} = (0{,}05 \text{ mol/L}) \times (0{,}033 \text{ L})$

$[HClO] = (0{,}05 \text{ mol/L}) \times (0{,}033 \text{ L}) / 0{,}040 \text{ L} = 0{,}041$ M d'HClO

⇒ **La concentració de l'àcid hipoclorós és 0,041 M.** **[0,50 p.]**

- *És correcte si ho fan amb factors de conversió.*
- *És correcte si utilitzen la fórmula:* $M_{HClO} \times V_{HClO} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$ *(vàlida quan l'estequiometria és 1 a 1).*

[HClO] és major o menor que la concentració habitual en els desinfectants?

És una concentració menor que l'habitual en els desinfectants emprats:

⇒ La concentració [HClO] = 0,041 M < 0,05 M **[0,15 p.]**

Justificació del pH en el punt d'equivalència

En el punt d'equivalència s'ha afegit una quantitat de base (NaOH) suficient perquè tot l'àcid reaccioni, sense que sobri NaOH. En la solució hi ha: **ió hipoclorit** (ClO^-), **ió sodi** (Na^+) i **aigua**:

- Dels dos ions, només tindrà hidròlisi l'ió hipoclorit: **ClO^-**.
- El **Na^+** no té hidròlisi, ja que és neutre i no pot formar una base forta (NaOH) en aigua.

El pH serà bàsic, ja que **l'ió ClO^- és la base conjugada de l'àcid hipoclorós (àcid feble)** i amb **aigua genera ions OH^-** (dona lloc a una hidròlisi bàsica):

$$ClO^-(aq) + H_2O \rightleftarrows HClO(aq) + OH^-(aq)$$ **[0,40 p.]**

Problema 5a

Tipus de reacció

⇒ La reacció és **exotèrmica** perquè $\Delta H^o_{\text{reacció}} < 0$ i és desprèn calor. **[0,15 p.]**

Càlcul de l'entalpia estàndard de formació de l'acetaldehid a 298 K

$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$

$\Delta H^o_{\text{reacció}} = (\sum n_p \, \Delta H^o_{f\ \text{productes}}) - (\sum n_r \, \Delta H^o_{f\ \text{reactius}})$ **[0,10 p.]**

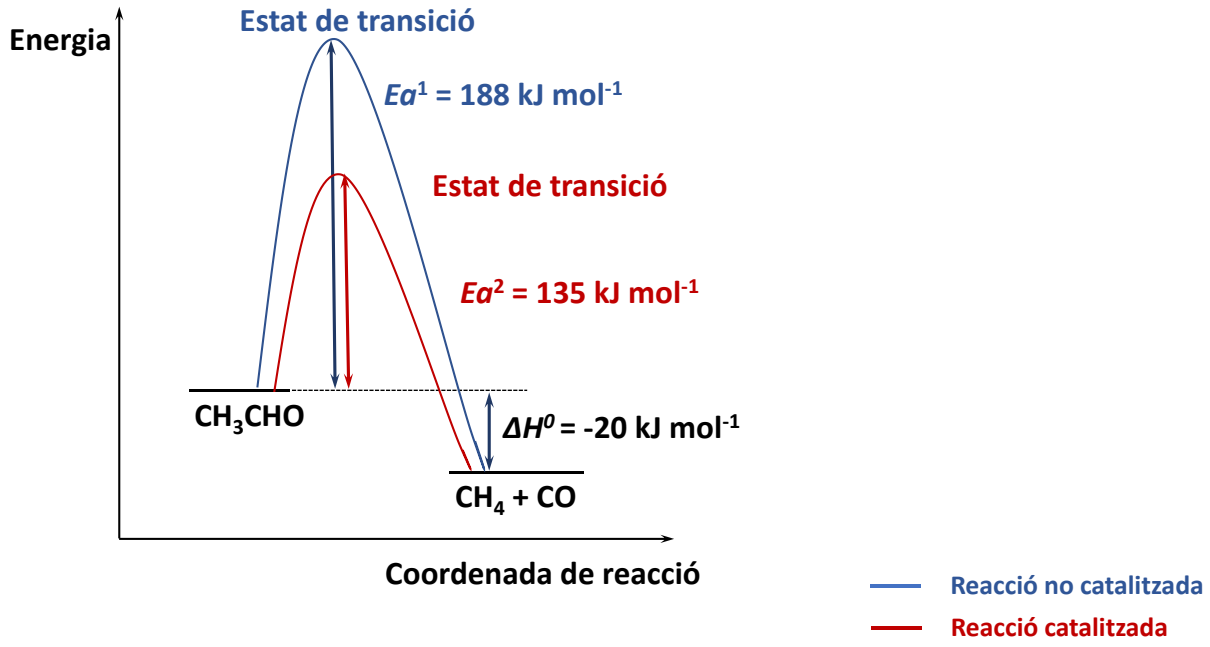
$(\Sigma\, n_p \, \Delta H^o_{f,\ \text{productes}}) = [(1 \times \Delta H^o_{f,}\, CH_4) + (1 \times \Delta H^o_{f,}\, CO)]$

$(\Sigma\, n_r \, \Delta H^o_{f,\ \text{reactius}}) = (1 \times \Delta H^o_{f,}\, CH_3CHO)$

$\Delta H^o_{\text{reacció}} = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = [(-75 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-111 \text{ kJ mol}^{-1})] - \Delta H^o_{f,}\, CH_3CHO$

$\Rightarrow \Delta H^o_{f,}\, CH_3CHO = -166 \text{ kJ mol}^{-1}$ **[0,25 p.]**

Esquema energètic: energia en funció de la coordenada de reacció **[0,75 p.]**



- *Cada ítem compta 0,15 p. [ΔH^o, energia d'activació de la reacció sense catalitzador (E_a^1), energia d'activació de la reacció catalitzada (E_a^2), estat de transició (complex activat) de la reacció sense catalitzador i estat de transició (complex activat) de la reacció catalitzada].*

Problema 5b

Energies d'activació de la reacció de síntesi de l'acetaldehid del procés catalitzat i no catalitzat

La reacció inversa és el procés de transformació de productes en reactius. L'**energia d'activació** del **procés catalitzat** i **no catalitzat** és l'energia que és necessari subministrar als nous reactius (CH_4 + CO) per passar a producte (CH_3CHO). Per un procés exotèrmic ($\Delta H^o_{\text{reacció}} < 0$):

$$E_a \text{ (reacció inversa)} = E_a \text{ (directa)} + \left| \Delta H^o_{\text{reacció directa}} \right|$$

E_a^1 (reacció no catalitzada) = 188 kJ/mol + 20 kJ/mol = 208 kJ/mol

⇒ E_a^1 (reacció no catalitzada) = 208 kJ/mol **[0,30 p.]**

E_a^2 (reacció catalitzada) = 135 kJ/mol + 20 kJ/mol = 155 kJ/mol

⇒ E_a^2 (reacció catalitzada) = 155 kJ/mol **[0,30 p.]**

Què és un catalitzador?

Un **catalitzador** és una **substància** que **s'afegeix a la reacció (sense consumir-se)** i **modifica la cinètica de la reacció (velocitat)**, però **no altera la constant d'equilibri de la reacció**, ni les concentracions dels compostos (reactius i productes) en equilibri.

[0,25 p.]

Efecte del catalitzador en la velocitat de reacció

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

⇒ Un **catalitzador modifica el mecanisme de la reacció**, aconseguint que el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació** i **augmenti la velocitat de reacció**.

[0,40 p.]

Pregunta 6a

Càlcul de la solubilitat del sulfat de bari

A partir de l'equilibri de solubilitat del sulfat de bari:

$$BaSO_4\ (s) \rightleftarrows Ba^{2+}\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$$

s s **[0,10 p.]**

K_{ps} ($BaSO_4$) = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,1 × 10^{-10}

K_{ps} ($BaSO_4$) = [s] [s] = 1,1 × 10^{-10} **[0,25 p.]**

s^2 = 1,1 × 10^{-10} ⇒ **s = 1,05 × 10^{-5} M** **[0,20 p.]**

Càlcul de la quantitat d'ió bari en 200 mL d'una solució saturada

Aquest càlcul es pot resoldre per factors de conversió (a) o per factors successius (b).

(a) Per factors de conversió:

La solubilitat del $BaSO_4$ és d'1,05 × 10^{-5} mol L^{-1}. Per tant, en 200 mL (0,20 L) de solució saturada hi ha:

$$0{,}20\ L\ solució\ saturada \frac{1{,}05\ x\ 10^{-5} mol\ BaSO_4}{1\ L} \frac{1\ mol\ Ba^{2+}}{1\ mol\ BaSO_4} \frac{137{,}3\ g}{1\ mol\ Ba^{2+}} \frac{1000\ mg}{1\ g} =$$

$$= 0{,}288\ mg\ Ba^{2+}$$

⇒ En **200 mL** d'una **solució saturada de $BaSO_4$** hi ha **0,288 mg d'ió bari**.

[0,70 p.]

(b) Per factors successius:

En 200 mL (0,20 L) d'aigua només se solubilitzaran 2,1 × 10^{-6} mols $BaSO_4$. Per tant, només hi hauran dissolts 2,1 × 10^{-6} mols Ba^{2+}(aq):

$$0{,}20\ L\ solució\ saturada \frac{1{,}05\ x\ 10^{-5} mol\ BaSO_4}{1\ L} \frac{1\ mol\ Ba^{2+}}{1\ mol\ BaSO_4} = 2{,}1\ x\ 10^{-6}\ mol\ Ba^{2+}$$

[0,35 p.]

Si transformen mols d'ió bari en mg d'ió bari, s'obté:

$$2{,}1\ x\ 10^{-6}\ mol\ Ba^{2+} \frac{137{,}3\ g}{1\ mol\ Ba^{2+}} \frac{1000\ mg}{1\ g} = 0{,}288\ mg\ Ba^{2+}$$

⇒ En **200 mL** d'una **solució saturada de $BaSO_4$** hi ha **0,288 mg d'ió bari.**

[0,35 p.]

Problema 6b

Addició de sulfat de sodi

Q_s ($BaSO_4$) = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]

Si $Q_s > K_{ps}$ es formarà precipitat i si $Q_s < K_{ps}$ no es formarà precipitat.

Si s'addiciona **sulfat de sodi** (Na_2SO_4), estem afegint l'ió comú (**SO_4^{2-}**), això farà que $Q_s > K_{ps}$.

Segons el principi de Le Châtelier, el sistema evolucionarà cap a **l'esquerra reduint la solubilitat de $BaSO_4$** i **augmentant la quantitat de sòlid**. Per tant, **disminuirà la quantitat de Ba^{2+} en solució**.

⇒ **Seria beneficiós** afegir sulfat de sodi **per a les persones al·lèrgiques al Ba^{2+}** perquè la **concentració d'ió bari serà menor**. **[0,50 p.]**

Qui provoca més al·lèrgia: el sulfat de bari o el carbonat de bari?

Raonament 1. Càlcul de la solubilitat del carbonat de bari

$BaCO_3$ (s) ⇄ Ba^{2+} (aq) + CO_3^{2-} (aq)

s s **[0,10 p.]**

K_{ps} ($BaCO_3$) = [Ba^{2+}] [CO_3^{2-}] = $3{,}2 \times 10^{-9}$

K_{ps} ($BaCO_3$) = [s] [s] = $3{,}2 \times 10^{-9}$ **[0,25 p.]**

$s^2 = 3{,}2 \times 10^{-9}$ ⇒ **$s = 5{,}65 \times 10^{-5}$ M** **[0,20 p.]**

⇒ La **concentració de l'ió Ba^{2+}** en el **carbonat de bari** és **$5{,}65 \times 10^{-5}$ M.**

La **concentració de l'ió Ba^{2+}** en el **sulfat de bari** és **$1{,}05 \times 10^{-5}$ M** i la **concentració de l'ió Ba^{2+}** en el **carbonat de bari** és **$5{,}65 \times 10^{-5}$ M**.

⇒ El **carbonat de bari serà més soluble en aigua**. Per tant, **hi haurà més ions Ba^{2+} en solució** i **provocarà més al·lèrgia**. **[0,20 p.]**

Raonament 2. Relació K_{ps} i solubilitat

Les dues **sals** són del **tipus AB** amb **estequiometria 1:1** i, per tant, **la seva relació entre la K_{ps}** i **la solubilitat és la mateixa**.
Així, el carbonat de bari, que té major K_{ps} serà més soluble en aigua i provocarà més al·lèrgia:

⇒ **K_{ps} ↑ ⇒ [Ba^{2+}] ↑ perquè són sals amb la mateixa estequiometria.**

⇒ El **carbonat de bari serà més soluble en aigua.** Per tant, **hi haurà més ions Ba^{2+} en solució** i **provocarà més al·lèrgia.** **[0,75 p.]**

Problema 7a

Reacció d'electrodeposició

$Cr^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow Cr(s)$ **[0,20 p.]**

Durada de l'electròlisi

Càlcul del volum per cobrir amb crom:

Superfície = 1.400 cm^2

Gruix = 0,1 mm = 0,01 cm

$$V = s\ x\ h = 1.400\ cm^2\ x\ 0{,}01\ cm = 14\ cm^3$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{V = 14\ cm^3}$$ **[0,15 p.]**

Càlcul de la Q necessària:

$$14\ cm^3\ \frac{7{,}1\ g}{cm^3}\ \frac{1\ mol\ Cr}{52{,}0\ g}\ \frac{3\ mol\ e^-}{1\ mol\ Cr}\ \frac{96500\ C}{1\ mol\ e^-} = 553390{,}38\ \mathrm{C}$$

$$\Rightarrow \mathbf{Q = 553390{,}38\ C}$$ **[0,45 p.]**

Càlcul del temps:

I = 20,0 A

$$Q = I\ x\ t \quad \Rightarrow \quad \mathbf{t = \frac{Q}{I} = \frac{553390{,}38\ C}{20{,}0\ A} = 27669{,}52\ s}$$

$$\Rightarrow$$ **t = 27669,52 s (1 h/ 3600 s) = 7,68 h** **[0,45 p.]**

Problema 7b

Justifiqueu quins metalls podrien utilitzar-se com a ànodes de sacrifici

Per protegir el ferro (Fe) caldria utilitzar **metalls que s'oxiden abans** que el **ferro**, és a dir, que **tinguin potencials estàndard de reducció menors** que el ferro.

⇒ El ferro té un potencial estàndard de reducció: E^o (Fe^{2+} / Fe) = - 0,44 V

⇒ El **ferro** es podria protegir amb **zinc**, **alumini** o **magnesi** perquè **tenen E^o menors**:

⇒ E^o (Zn^{2+}/ Zn) = –0,76 V < E^o (Fe^{2+} / Fe) = –0,44 V

⇒ E^o (Al^{3+} / Al) = –1,66 V < E^o (Fe^{2+} / Fe) = –0,44 V

⇒ E^o (Mg^{2+}/ Mg) = –2,37 V < E^o (Fe^{2+} / Fe) = –0,44 V

[0,60 p.]

Definició d'oxidant i de reductor

Oxidant és una **espècie química que es redueix**, és a dir, que **capta electrons** d'una altra **espècie que s'oxida.**

Opcional: $M^{n+}(aq) + n\ e^- \rightarrow M(s)$ **[0,25 p.]**

Reductor és una **espècie química que s'oxida**, és a dir, que **cedeix electrons** a una altra **espècie que es redueix**.

Opcional: $N(s) \rightarrow N^{m+}(aq) + m\ e^-$ **[0,25 p.]**

Agents responsables de la corrosió dels metalls

Els principals agents causants de la corrosió són l'oxigen de l'aire i l'aigua. **[0,15 p.]**