

Proves d'accés a la universitat

Química

Sèrie 2

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. En l'enllumenat públic s'utilitzen diferents làmpades de descàrrega que contenen un gas, com ara les de vapor de sodi a alta pressió. La llum s'aconsegueix per excitació del gas mitjançant l'energia subministrada per una descàrrega elèctrica entre dos elèctrodes. Les làmpades de vapor de sodi tenen una vida limitada, ja que si la descàrrega elèctrica és molt gran, pot produir la ionització del sodi.

- a) Definiu el terme *primera energia d'ionització* d'un element i indiqueu quin signe té. Escriviu la configuració electrònica del sodi abans i després del procés d'ionització. Definiu el terme *segona energia d'ionització* i indiqueu quin signe té. Expliqueu raonadament, basant-vos en les configuracions electròniques i el model atòmic de càrregues elèctriques:
- si el radi del sodi serà més gran o més petit que el de l'ió sodi;
 - si la segona energia d'ionització del sodi serà més gran o més petita que la primera energia d'ionització.

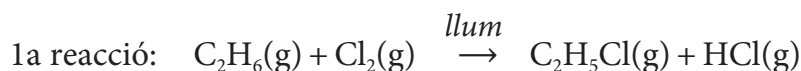
[1,25 punts]

- b) Si l'energia d'ionització de l'estat fonamental del sodi és $495,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculeu la longitud d'ona de la radiació capaç d'ionitzar el sodi gasós. Calculeu també l'energia necessària per a ionitzar 10 g de sodi gasós des del seu estat fonamental.

[1,25 punts]

DADES: Nombre atòmic del sodi: $Z(\text{Na}) = 11$.
Velocitat de la llum en el buit: $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.
Constant de Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$.
Nombre d'Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
Massa atòmica relativa: $\text{Na} = 23,0$.

2. El cloroetà ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), també anomenat *clorur d'etil*, s'ha utilitzat al llarg de la història com a anestèsic d'ús tòpic i d'acció ràpida que actua per refredament local en l'àrea aplicada. Actualment es recomana evitar el contacte físic amb aquesta substància. Per a obtenir cloroetà, es poden utilitzar dos mètodes diferents que es basen en les reaccions següents:



- a) Si els valors de les entropies estàndard a 298 K són $\Delta S^\circ = +2,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $\Delta S^\circ = -128,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ per a la primera i per a la segona reacció respectivament, comproveu que les dues reaccions són espontànies a la temperatura de 298 K. Justifiqueu la resposta. Expliqueu què indica, a escala microscòpica, el signe de la variació d'entropia estàndard d'aquestes dues reaccions.

[1,25 punts]

- b) Les fitxes de seguretat del cloroetà (pictogrames 1 i 2) i de l'àcid clorhídric (pictogrames 3 i 4) contenen els símbols següents:



Pictograma 1



Pictograma 2



Pictograma 3



Pictograma 4

Què volen dir aquests pictogrames de seguretat i de quins perills ens adverteixen?

[1,25 punts]

DADES: Entalpies estàndard de formació a 298 K:

Substància	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-104,9	-92,3	-84,7

3. El diòxid de sofre és un gas que s'origina sobretot durant la combustió de combustibles fòssils que contenen sofre (petroli i combustibles sòlids com ara el carbó), tot i que també es pot produir a partir del triòxid de sofre (SO_3) segons la reacció següent:



- a) En la taula adjunta es recullen els valors, a diferents temperatures, de la constant d'equilibri en concentracions (K_c) d'aquesta reacció. Raoneu com afecta a l'equilibri i a la K_c un increment de temperatura, tant si la reacció és endotèrmica com si és exotèrmica. Justifiqueu si la reacció de formació de diòxid de sofre és exotèrmica o endotèrmica. Expliqueu com afecta a l'equilibri i al rendiment de la reacció:

- un augment de la pressió, mantenint la temperatura constant;
- un augment del volum, mantenint la temperatura constant.

[1,25 punts]

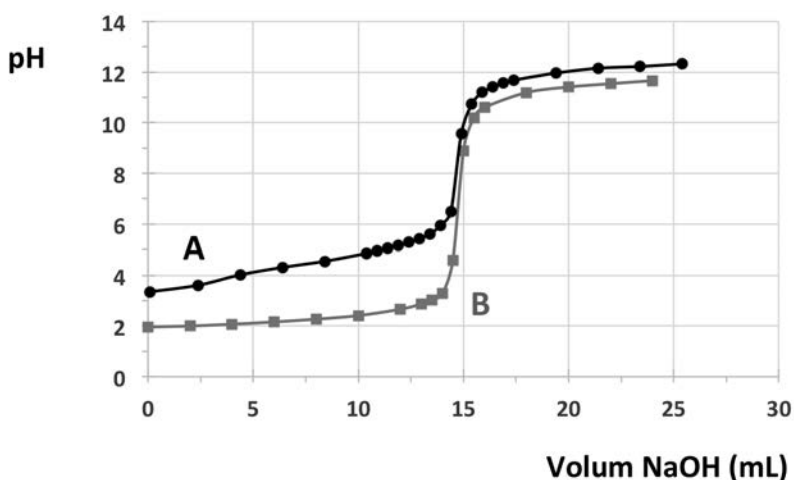
- b) Colloquem una quantitat de triòxid de sofre en un recipient tancat de 0,80 L a 1 000 K. Comprovem que a l'equilibri hi ha 2 mol d'oxigen. Calculeu les concentracions de les substàncies presents a l'equilibri.

[1,25 punts]

DADES: Constants d'equilibri en concentracions a diferents temperatures:

$T \text{ (K)}$	298	400	600	800	1 000
K_c	$1,19 \times 10^{-26}$	$5,42 \times 10^{-18}$	$4,02 \times 10^{-10}$	$1,97 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-3}$

4. En la figura adjunta es mostren dues gràfiques (A i B) corresponents a dues corbes de valoració de dos àcids diferents amb hidròxid de sodi (NaOH). Una corba correspon a la valoració d'àcid clorhídric i l'altra corba a la valoració d'àcid acètic (CH_3COOH), un àcid carboxílic monopròtic dèbil, anomenat també *àcid etanoic*. Considereu que en ambdós casos s'ha valorat el mateix volum d'àcid de la mateixa concentració.



- a) Escriviu les dues reaccions de valoració. Justifiqueu quina corba de valoració correspon a cada àcid segons el pH en el punt d'equivalència.

[1,25 punts]

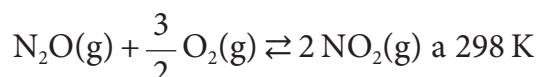
- b) Si per a valorar 25,0 mL d'una solució d'àcid acètic es gasten 18,5 mL d'hidròxid de sodi 0,050 M, quina és la concentració de l'àcid acètic? Raoneu si és una bona elecció utilitzar ataronjat de metil com a indicador en aquesta valoració.

[1,25 punts]

DADES:

Indicador	Interval pH	Canvi de color	
		Àcid	Alcalí
Ataronjat de metil	3,1-4,4	vermell	groc
Verd de bromocresol	3,8-5,4	groc	verd blavós
Blau de bromotimol	6,0-7,6	groc	blau
Fenolftaleïna	8,0-9,5	incolor	fúcsia
Nitramina	11,0-13,0	incolor	marró ataronjat

5. El diòxid de nitrogen és un gas contaminant que es forma com a subproducte en els processos de combustió a altes temperatures, com en els vehicles motoritzats i les plantes elèctriques. Per això és un contaminant freqüent a les zones urbanes. El diòxid de nitrogen es pot obtenir també per l'oxidació del monòxid de dinitrogen segons la reacció:



- a) Calculeu l'entalpia, la variació d'entropia i la variació d'energia de Gibbs de la reacció. Indiqueu si es tracta d'un procés espontani en aquestes condicions, i en quin interval de temperatures ho serà. Supposeu que l'entalpia i l'entropia no varien amb la temperatura.

[1,25 punts]

- b) Feu una representació gràfica aproximada que mostri l'energia en funció de la coordenada de reacció. Supposeu que la reacció d'oxidació del monòxid de dinitrogen és una reacció lenta i que el seu mecanisme només té una etapa, i assenyaieu-hi l'energia d'activació, l'estat de transició i la variació d'entalpia de la reacció. Si hi afegim un catalitzador per accelerar la reacció, modificarem el valor de l'energia d'activació? I el valor de l'entalpia de la reacció? Justifiqueu les respostes.

[1,25 punts]

DADES:

Substància	N ₂ O(g)	NO ₂ (g)
Entalpia estàndard de formació a 298 K ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	81,6	33,2

Substància	N ₂ O(g)	NO ₂ (g)	O ₂ (g)
Entropia molar estàndard absoluta a 298 K S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	220,1	240,1	205,2

6. La descarbonització del planeta és un dels grans reptes mundials per a combatre el canvi climàtic. Per a aconseguir-ho, es postula l'hidrogen com la principal alternativa als combustibles fòssils. Ara bé, per a assolir una descarbonització completa cal produir l'hidrogen d'una manera sostenible. L'anomenat *hidrogen verd* s'obté per electròlisi de l'aigua, això és, la descomposició de l'aigua en hidrogen i oxigen aplicant-hi un corrent elèctric, però fent servir electricitat obtinguda de fonts renovables.

a) Indiqueu les semireaccions que tenen lloc en el càtode i l'ànode en un procés d'electròlisi de l'aigua. Indiqueu la reacció global. Raoneu, qualitativament, en quin dels dos elèctrodes s'alliberarà més gas a 1 atm de pressió i a 20 °C.

[1,25 punts]

b) Es prepara una cella electrolítica amb una solució que conté àcid sulfúric (H_2SO_4) i s'hi fa passar durant 2 h un corrent elèctric d'1,0 A. Calculeu el volum d'hidrogen produït, mesurat a 1 atm de pressió i a 20 °C. Considereu la solució suficientment àcida i que l'hidrogen es comporta idealment.

[1,25 punts]

DADES: Constant de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

Constant universal dels gasos ideals: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7. El iodur de plom(II) (PbI_2) és una sal poc soluble d'un color groc molt intens. Antigament, el iodur de plom(II) era utilitzat pels artistes com a pigment, amb el nom de *groc de iode*, però degut a la seva toxicitat i baixa estabilitat va deixar d'utilitzar-se.

a) Escriviu l'equilibri de solubilitat del iodur de plom(II) i calculeu-ne la solubilitat molar a 25°C . Expliqueu raonadament si la solubilitat del iodur de plom(II) en aigua és més gran o més petita que la seva solubilitat en una solució de iodur de sodi (NaI).

[1,25 punts]

b) Calculeu la concentració d'ió plom(II) necessària perquè precipiti iodur de plom(II) a partir d'una solució de iodur de potassi (KI) de concentració $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$. Si tenim dues solucions de la mateixa concentració, una de iodur de potassi i l'altra de clorur de potassi (KCl), quina de les dues necessitarà una concentració més alta de Pb^{2+} per a començar a precipitar, en el primer cas PbI_2 i en el segon PbCl_2 ? Justifiqueu la resposta.

[1,25 punts]

DADES: Constants del producte de solubilitat a 25°C : $K_{\text{ps}}(\text{PbI}_2) = 7,9 \times 10^{-9}$;
 $K_{\text{ps}}(\text{PbCl}_2) = 1,7 \times 10^{-5}$.

--	--

--	--

Etiqueta de l'alumne/a



Institut
d'Estudis
Catalans



SÈRIE 2

L'alumnat ha de respondre a 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).

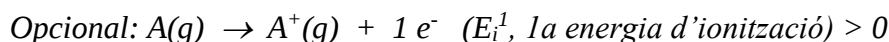
Un error en la formulació penalitza 0,5 punts en aquell apartat, com s'explicita en la pauta. En cap cas un apartat pot tenir una puntuació "negativa".



Pregunta 1a

Definició d'energia d'ionització

L'energia d'ionització és la quantitat d'energia que cal subministrar a **un àtom en estat gasós** per arrencar un electró:

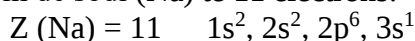


En condicions normals, un àtom mai desprèn energia de forma espontània, per tant, és una magnitud amb **signe positiu**.

[0,25 p]

Configuració electrònica del sodi i de l'ió sodi

- L'àtom de sodi (Na) té 11 electrons:



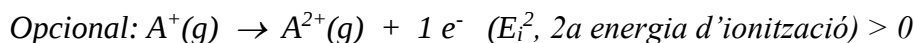
- L'ió sodi (Na^+) té 10 electrons:



[0,20 p]

Definició de segona energia d'ionització

La segona energia d'ionització d'un element és l'energia que cal subministrar a **un ió atòmic monopositiu en estat gasós** per arrencar-hi un electró:



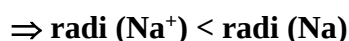
En condicions normals, un ió atòmic monopositiu no desprèn mai energia de forma espontània, per tant, és una magnitud amb **signe positiu**.

[0,25 p]

Comparació entre els radis i les energies d'ionització del sodi

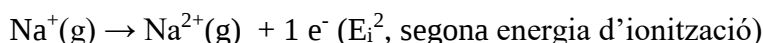
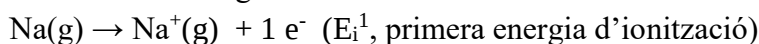
L'àtom de Na té 11 protons i 11 electrons ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$) i l'ió Na^+ té 11 protons i 10 electrons ($1s^2, 2s^2, 2p^6$).

- El catió $\text{Na}^+(g)$ té un excés de càrrega positiva (11 protons) en relació a la càrrega negativa (10 electrons); això fa que el nucli atregui amb més força els electrons situats en un orbital més intern ($n=2$ en lloc de $n=3$) i, per tant, el radi del Na^+ és més petit que el del Na.

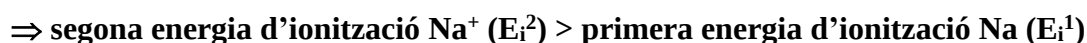


[0,25 p]

Per a Na tenim dues energies d'ionització:



- Arrencar l'electró del $\text{Na}^+(g)$ és més difícil que del $\text{Na}(g)$, ja que l'electró del $\text{Na}^+(g)$ és en un orbital més intern (orbital 2p en lloc de 3s), de radi més petit, i, per tant, molt més atret pels protons del nucli. La segona energia d'ionització del sodi és més gran que la primera energia d'ionització, perquè com més petit és el radi més costa arrencar un electró i més energia cal donar-li.



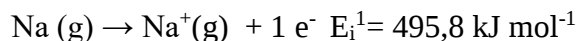
[0,30 p]



Pregunta 1b

Longitud d'ona capaç d'ionitzar el sodi gasós

Energia necessària que ha de tenir un fotó per provocar la ionització d'un àtom de Na(g)



$$E = 495,8 \text{ kJ mol}^{-1} \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \frac{1 \text{ mol Na}}{6,02 \times 10^{23} \text{ àtoms Na}} = 8,236 \times 10^{-19} \text{ J àtom}^{-1}$$

[0,20 p]

L'equació de Planck relaciona l'energia de la radiació amb la longitud d'ona

$$E = h \nu$$
$$\lambda = c / \nu$$

[0,10 p]

si se substitueix λ en l'equació de Planck, s'obté:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$
$$8,236 \times 10^{-19} \text{ J àtom}^{-1} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{8,236 \times 10^{-19} \text{ J àtom}^{-1}} = 2,415 \times 10^{-7} \text{ m}$$

[0,60 p]

$$\Rightarrow \lambda = 2,415 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Energia per ionitzar 10 g de sodi

$$10 \text{ g Na} \frac{1 \text{ mol Na}}{23 \text{ g}} \frac{495,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 215,56 \text{ kJ}$$

$\Rightarrow$ L'energia necessària per ionitzar 10 g de sodi és 215,56 kJ

[0,35 p]



Pregunta 2a

Càlcul de l'entalpia estàndard de la primera reacció ($\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}}$)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^{\circ}_f \text{ productes}) - (\sum n_r \Delta H^{\circ}_f \text{ reactius}) \quad [0,10 \text{ p}]$$

$$(\sum n_p \Delta H^{\circ}_f \text{ productes}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_f \text{ C}_2\text{H}_5\text{Cl}) + (1 \times \Delta H^{\circ}_f \text{ HCl})]$$

$$(\sum n_r \Delta H^{\circ}_f \text{ reactius}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_f \text{ C}_2\text{H}_6) + (1 \times \Delta H^{\circ}_f \text{ Cl}_2)]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = [1 \times (-104,9 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \times (-92,3 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \times (-84,7 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0]$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -112,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,20 \text{ p}]$$

Càlcul de l'energia de Gibbs de la primera reacció (ΔG°)

- Canvi unitats ΔS° (J a kJ):

$$\Delta S^{\circ} = 2,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J} = 2,09 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Càlcul de ΔG° a 298 K:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -112,5 \text{ kJ mol}^{-1} - [298 \text{ K} \times (0,00209 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = -113,123 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ}_{\text{reacció}} = -113,1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,20 \text{ p}]$$

$\Rightarrow$ La primera reacció serà espontània a 298 K (25 °C) perquè $\Delta G^{\circ} < 0$

[0,15 p]

Càlcul de l'energia de Gibbs de la segona reacció (ΔG°)

- Canvi unitats ΔS° (J a kJ):

$$\Delta S^{\circ} = -128,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J} = -0,1286 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Càlcul de ΔG° a 298 K:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -64,9 \text{ kJ mol}^{-1} - [298 \text{ K} \times (-0,1286 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = -26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ}_{\text{reacció}} = -26,6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,20 \text{ p}]$$

$\Rightarrow$ La segona reacció serà espontània a 298 K (25 °C) perquè $\Delta G^{\circ} < 0$

[0,15 p]



Significat del signe de la variació d'entropia

A nivell microscòpic, l'entropia indica el grau de desordre d'un sistema.

$\Rightarrow$ Si $S \uparrow \Rightarrow$ desordre $\uparrow$

$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} = (\sum n_p S^{\circ}_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^{\circ}_{\text{reactius}})$

- Si la **variació d'entropia** d'una reacció és **positiva**, el desordre dels productes és superior al desordre dels reactius (1a reacció).

Opcional: $\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} > 0 \Rightarrow (\sum n_p S^{\circ}_{\text{productes}}) > (\sum n_r S^{\circ}_{\text{reactius}})$

- Si la **variació d'entropia** d'una reacció es **negativa**, el desordre dels reactius és superior al desordre dels productes (2a reacció).

Opcional: $\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} < 0 \Rightarrow (\sum n_p S^{\circ}_{\text{productes}}) < (\sum n_r S^{\circ}_{\text{reactius}})$

[0,25 p]



Pregunta 2b



El **pictograma 1** indica que és **inflamable**.

Els productes amb aquest pictograma, acostumen a ser en **format gas, aerosol, líquid o vapor** i presenten un alt risc d'inflamació.

[0,30 p]



El **pictograma 2** indica que és **un perill greu per a la salut**.

Substàncies que per ingestió o inhalació poden implicar riscos greus, aguts o crònics per a la salut. Es recomana evitar el contacte amb el cos humà.

[0,30 p]



El **pictograma 3** indica **irritació cutània**.

Aquest producte, per contacte breu, perllongat o repetitiu amb la pell o les mucoses, pot provocar una reacció inflamatòria.

[0,35 p]



El **pictograma 4** indica que és **corrosiu**.

Pot ser corrosiu per a alguns metalls, pot provocar cremades a la pell i lesions oculars greus.

[0,30 p]



Pregunta 3a

Efecte d'un increment de temperatura a l'equilibri i la K_c segons els tipus de reacció: endotèrmica o exotèrmica

En una **reacció endotèrmica** ($\Delta H^0 > 0$) l'augment de temperatura afavoreix la reacció cap a la dreta (productes).

- Per tant, un **augment de temperatura** ($T_2 > T_1$) **augmenta** el valor de la **constant d'equilibri** de la reacció:

$$\Rightarrow K_c^{T_2} > K_c^{T_1} \text{ per reaccions endotèrmiques} \quad [0,25 \text{ p}]$$

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

- Per tant, un **augment de temperatura** ($T_2 > T_1$) **disminueix** el valor de la **constant d'equilibri** de la reacció:

$$\Rightarrow K_c^{T_2} < K_c^{T_1} \text{ per reaccions exotèrmiques} \quad [0,25 \text{ p}]$$

Justificació de tipus de reacció: exotèrmica o endotèrmica

Com es pot veure en les dades de la taula, en **augmentar la temperatura** es **produceix un augment de la constant d'equilibri** de la reacció, per tant, **la reacció és endotèrmica** ($\Delta H^0 > 0$), ja que si la temperatura augmenta ($T_2 > T_1$), s'afavoreix la reacció cap a la dreta i la K_c augmenta.

$$\Rightarrow K_c^{T_2} > K_c^{T_1} \text{ es tracta d'una reacció endotèrmica} \quad [0,25 \text{ p}]$$

Efecte en l'equilibri de la variació de pressió a temperatura constant

En augmentar la pressió segons el principi de Le Châtelier, l'equilibri es desplaça cap al sentit amb menys nombre de mols, per d'aquesta manera produir una disminució de la pressió. En aquest cas serà en el sentit dels reactius, és a dir en la producció de triòxid de sofre i, per tant, disminueix el rendiment de la reacció.

- $\Rightarrow$ **Afavoreix la reacció inversa** (cap a l'esquerra) i es produirà menys diòxid de sofre
- $\Rightarrow$ **Disminueix el rendiment de la reacció**

[0,25 p]

Efecte en l'equilibri de l'increment de volum a temperatura constant

En augmentar el volum segons el principi de Le Châtelier, l'equilibri es desplaça cap al sentit amb més nombre de mols, per d'aquesta manera produir un increment de la pressió. En aquest cas serà en el sentit dels productes és a dir en la producció de diòxid de sofre i oxigen per tant augmenta el rendiment de la reacció.

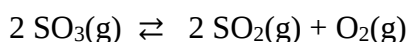
- $\Rightarrow$ **Afavoreix la reacció directa** (cap a la dreta) i es produirà més diòxid de sofre i oxigen
- $\Rightarrow$ **Augmenta el rendiment de la reacció**

[0,25 p]



Pregunta 3b

Concentracions de les espècies a l'equilibri



concentració inici	c	--	--
concentració equilibri	c - 2x	2x	x

Càlcul x:

Si a l'equilibri hi ha 2 mol O_2 i es coneix el volum es pot calcular "x":

$$V = 0,80 \text{ L}$$

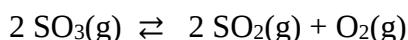
$$[\text{O}_2] = \text{nombre de mols} / \text{volum}$$

$$\Rightarrow [\text{O}_2] = \frac{n}{V} = \frac{2,0 \text{ mol } \text{O}_2}{0,80 \text{ L}} = 2,5 \text{ M}$$

$$\Rightarrow x = 2,5$$

[0,30 p]

Càlcul de concentracions a l'equilibri:



concentració inici	c	--	--
concentració equilibri	c - 5	5	2,5

- $x = 2,5$
- per tant, es coneixen totes les concentracions menys $[\text{SO}_3]$
- el valor de K_c a 1000 K es pot obtenir de la taula $\Rightarrow K_c(1000 \text{ K}) = 3,2 \times 10^{-3}$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{5^2 \cdot 2,5}{(c-5)^2} = 3,2 \times 10^{-3} \quad [0,35 \text{ p}]$$

$$\Rightarrow 62,5 = 0,0032 (c^2 - 10c + 25) \Rightarrow 0,0032 c^2 - 0,032 c - 62,42 = 0$$

$$\Rightarrow c = 144,75 \text{ mol L}^{-1} = \mathbf{144,75 \text{ M}} \quad [0,30 \text{ p}]$$

l'altra solució és negativa

Les concentracions a l'equilibri són:

$$\Rightarrow [\text{SO}_3]_{\text{eq}} = c - 5 = 144,75 - 5 = \mathbf{139,75 \text{ M}}$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_2]_{\text{eq}} = \mathbf{5 \text{ M}}$$

$$\Rightarrow [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \mathbf{2,5 \text{ M}} \quad [0,30 \text{ p}]$$



Pregunta 4a

Formulació. Àcid clorhídric: HCl

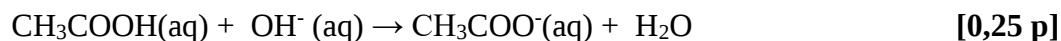
[-0,50 p si no formulen bé]

Reaccions de valoració

Àcid clorhídric amb hidròxid de sodi



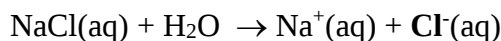
Àcid acètic amb hidròxid de sodi



Justificació de quina corba correspon a cada valoració

pH en el punt d'equivalència de la valoració d'àcid clorhídric amb hidròxid de sodi

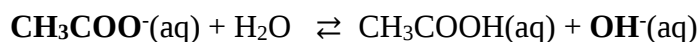
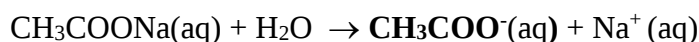
La sal que es forma en el procés de valoració és el clorur de sodi (NaCl). En aigua no reaccionen ni l'anió clorur ni el catió sodi. L'**anió clorur** és la **base conjugada d'un àcid fort i no reacciona amb aigua**.



⇒ En el punt d'equivalència el pH és neutre, pH = 7 **[0,25 p]**

pH en el punt d'equivalència de la valoració d'àcid acètic amb hidròxid de sodi

La sal que es forma en el procés de valoració és l'acetat de sodi (CH₃COONa). El catió sodi no reacciona amb l'aigua però l'**anió acetat** (CH₃COO⁻), que és la **base conjugada d'un àcid dèbil, reaccionarà amb l'aigua i dona lloc a una hidròlisi bàsica**:



⇒ En el punt d'equivalència només tindrem CH₃COO⁻ i Na⁺. Per tant, el pH en el punt d'equivalència només ve determinat per la presència de CH₃COO⁻ i serà bàsic (pH > 7).

[0,25 p]

- Si només diuen que el pH serà neutre o bàsic però no ho justifiquem en base a les hidròlisi de les sals formades en la valoració es penalitzarà amb 0,25 p sobre 0,50 p

El **gràfic A** correspon a la **valoració d'àcid acètic** (àcid dèbil) amb hidròxid de sodi:

⇒ pH en el punt d'equivalència > 7

⇒ canvi brusc de pH en la corba de valoració a pH > 7 (àcid dèbil)

El **gràfic B** correspon a la **valoració d'àcid clorhídric** (àcid fort) amb hidròxid de sodi:

⇒ pH en el punt d'equivalència = 7

⇒ canvi brusc de pH en la corba de valoració a pH = 7 (àcid fort) **[0,25 p]**



Problema 4b

Càlcul de la concentració d'àcid acètic

Es pot fer el càlcul per qualsevol dels dos mètodes.

Mètode a) per factors de conversió

$$18,5 \text{ mL} \frac{1 \text{ L de solució}}{1000 \text{ mL}} \frac{0,050 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L de solució}} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 9,25 \times 10^{-4} \text{ mol CH}_3\text{COOH}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{9,25 \times 10^{-4} \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{0,025 \text{ L}} = 0,037 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,037 \text{ M}$$

[0,90 p]

Mètode b) considerant $M \times V = M' \times V'$

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

$$[\text{NaOH}] = 0,050 \text{ M}; V(\text{NaOH}) = 18,5 \text{ mL} = 0,0185 \text{ L}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 25 \text{ mL} = 0,025 \text{ L}$$

Es pot calcular $[\text{CH}_3\text{COOH}]$:

$$(0,05 \text{ mol/L}) \times (0,0185 \text{ L}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 0,025 \text{ L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,05 \text{ mol/L}) \times (0,0185 \text{ L}) / 0,025 \text{ L} = 0,037 \text{ M}$$

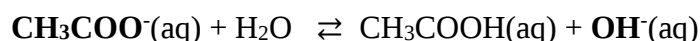
$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,037 \text{ M}$$

[0,90 p]

Elecció de l'indicador. És adequat l'ataronjat de metil?

[0,35 p]

En el punt d'equivalència hi haurà CH_3COONa que és una sal que té **hidròlisi bàsica** perquè l'ió acetat reacciona amb l'aigua, per tant el **pH > 7**.



No és una bona elecció perquè si utilitzem un indicador que **viri en la zona àcida, abans del punt d'equivalència**, com l'**ataronjat de metil (3,1-4,4)**, estarem gastant **menys hidròxid de sodi del necessari** per a **valorar tot l'àcid acètic**.

També es considerarà correcte qualsevol de les dues opcions següents:

- *Si diuen que no va bé perquè és un indicador que vira en la zona àcida i la sal que es forma en la valoració és una sal d'hidròlisi bàsica (0,35 p).*
- *Si diuen que hi haurà un error en la valoració i que la concentració d'àcid acètic serà menor que la concentració real, perquè el viratge de l'indicador utilitzat és abans del punt d'equivalència (0,35 p).*



Problema 5a

Càlcul de l'entalpia de la reacció

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = \left(\sum n_p \Delta H^{\circ}_{f, \text{productes}} \right) - \left(\sum n_r \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactius}} \right) \quad [0,10 \text{ p}]$$

$$\left(\sum n_p \Delta H^{\circ}_{f, \text{productes}} \right) = (2 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{NO}_2})$$

$$\left(\sum n_r \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactius}} \right) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{N}_2\text{O}}) + [(3/2 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{O}_2})]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (2 \times 33,2 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(81,6 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3/2 \times 0)]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -15,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,25 \text{ p}]$$

Càlcul de la variació d'entropia

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} = \left(\sum n_p S^{\circ}_{\text{productes}} \right) - \left(\sum n_r S^{\circ}_{\text{reactius}} \right) \quad [0,10 \text{ p}]$$

$$\left(\sum n_p S^{\circ}_{\text{productes}} \right) = (2 \times S^{\circ}_{\text{NO}_2})$$

$$\left(\sum n_r S^{\circ}_{\text{reactius}} \right) = [(1 \times S^{\circ}_{\text{N}_2\text{O}}) + [(3/2 \times S^{\circ}_{\text{O}_2})]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} = (2 \times 240,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - [(220,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + (3/2 \times 205,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} = -47,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad [0,25 \text{ p}]$$

Càlcul de la variació d'energia Gibbs a 298 K

- Canvi unitats ΔH° (J a kJ):

$$\Delta S^{\circ} = -47,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J} = -0,0477 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Càlcul de ΔG° a 298 K:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -15,2 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times -0,0477 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -0,9854 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} = -0,9854 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,25 \text{ p}]$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} < 0 \text{ per tant la reacció és espontània a 298 K} \quad [0,10 \text{ p}]$$

Interval de temperatures en què la reacció és espontània

$$\text{Sí } \Delta G^{\circ} = 0 \text{ la reacció es troba en equilibri} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{reacció}}$$

$$-15,2 = T \cdot (-0,0477) \Rightarrow T = \frac{-15,2}{-0,0477} = 318,66 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} < 0 \text{ si } T < 318,66 \text{ K}$$

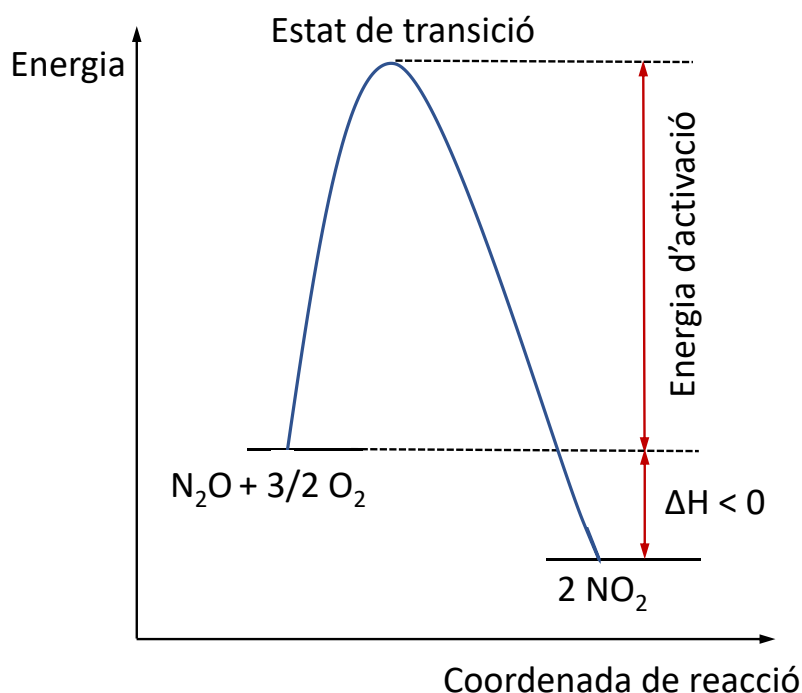
$$\Rightarrow \text{La reacció serà espontània a temperatures inferiors a 318,66 K} \quad [0,20 \text{ p}]$$



Pregunta 5b

Representació gràfica E vs. coordenada de reacció

[0,45 p]



- Cada ítem compta 0,15 p (ΔH , energia d'activació i estat de transició o complex activat)

Modificació de l'energia d'activació en afegir un catalitzador

Si la reacció es fa en presència d'un catalitzador, es modifica el valor de l'energia d'activació (E_a), ja que la funció del catalitzador és canviar el mecanisme de la reacció i amb això es pot modificar l'energia d'activació (**disminueix**) i la **velocitat de la reacció (augmenta)**.

⇒ Un **catalitzador modifica el mecanisme de la reacció**, i aconsegueix que el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció**. [0,45 p]

Modificació de l'entalpia de la reacció en afegir un catalitzador

Si la reacció es fa en presència d'un catalitzador, la reacció global serà la mateixa i, per tant, la variació d'entalpia de la reacció no es modifica, ja que només depèn de l'entalpia de reactius i productes.

⇒ Un **catalitzador no modifica l'entalpia de la reacció**

[0,35 p]



Problema 6a

Electròlisi de l'aigua

Càtode

Semireacció de **reducció**: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ [0,30 p]

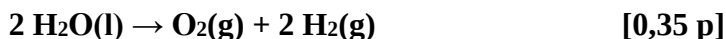
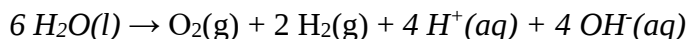
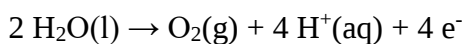
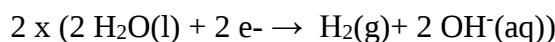
- *També es considerarà correcte: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq})$*

Ànode

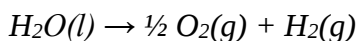
Semireacció d'**oxidació**: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$ [0,30 p]

- *També es considerarà correcte: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$*

Reacció global



- *També es considerarà correcte altres possibles igualacions de la reacció global, sempre que l'estequiometria sigui correcta, per exemple:*



Justifiqueu en quin dels dos elèctrodes s'allibera més gas

Segons la reacció global per cada 2 mols d'aigua que reaccionen, en el càtode s'alliberen dos mol de H_2 i en l'ànode s'allibera un mol de O_2 .

$\Rightarrow$ En el **càtode s'allibera més gas perquè es forma el doble d'hidrogen en el càtode que d'oxigen en l'ànode**

[0,30 p]



Problema 6b

Semireacció de reducció: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

Càlcul de la Q

$$I = 1,0 \text{ A}$$

$$t = 2 \text{ h} \Rightarrow t = 2 \text{ h} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 7200 \text{ s}$$

$$Q = I \times t \Rightarrow Q = 1,0 \text{ A} \times 7200 \text{ s} = 7200 \text{ C}$$

$$\Rightarrow Q = 7200 \text{ C}$$

[0,40 p]

Volum d'hidrogen produït

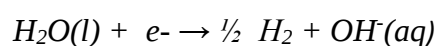
Mols de H_2 :

$$7200 \text{ C} \frac{1 \text{ mol } \text{e}^-}{96500 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2}{2 \text{ mol } \text{e}^-} = 0,0373 \text{ mol } \text{H}_2$$

$\Rightarrow$ S'han produït 0,0373 mol d'hidrogen

[0,45 p]

- El resultat serà el mateix si utilitzen la reacció de reducció igualada:



Volum de H_2 :

$$P = 1,0 \text{ atm}$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

$$P V = n R T \Rightarrow V = \frac{0,0373 \text{ mol } \text{H}_2 \cdot 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} = 0,896 \text{ L de } \text{H}_2$$

$\Rightarrow$ S'han produït 0,896 L d'hidrogen

[0,40 p]



Pregunta 7a

Càlcul de la solubilitat del iodur de plom (II)

Equilibri de solubilitat del iodur de plom(II):



Es calcula la solubilitat:

$$K_{ps}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^{-}]^2 = 7,9 \times 10^{-9}$$

$$K_{ps}(\text{PbI}_2) = [\text{s}] [2 \text{s}]^2 = 4 \text{s}^3$$

$$K_{ps}(\text{PbI}_2) = 7,9 \times 10^{-9} = 4 \text{s}^3 \quad [0,30 \text{ p}]$$

$$\text{s} = \sqrt[3]{\frac{7,9 \times 10^{-9}}{4}} = 1,255 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{s} = 1,255 \times 10^{-3} \text{ M} \quad [0,30 \text{ p}]$$

Comparació solubilitat de PbI_2 en aigua vs. una solució de NaI

El NaI aporta ions iodur a la solució llavors si dissolem el PbI_2 en un solució de NaI, s'ha addicionat ions iodur (I^{-}), estem afegint un ió comú (efecte de l'ió comú), això farà que $Q_s > K_{ps}$:

$$Q_s(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^{-}]^2 \text{ i } Q_s > K_{ps}$$

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

Segons el principi de Le Châtelier, el sistema evolucionarà cap a l'esquerra reduint la solubilitat de PbI_2 i augmentant la quantitat de sòlid, per tant, disminuirà la solubilitat del PbI_2 .

$\Rightarrow$ La solubilitat del PbI_2 serà menor en una solució de iodur de sodi (NaI) que en aigua.

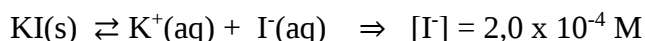
[0,40 p]



Pregunta 7b

Càlcul de la concentració d'ió plom(II) per precipitar

Solució de $[KI] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

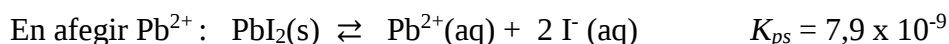
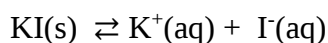


$$K_{ps} (PbI_2) = [Pb^{2+}] [I^-]^2 = 7,9 \times 10^{-9}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{7,9 \times 10^{-9}}{(2,0 \times 10^{-4})^2} = 0,1975 \text{ M} \quad \Rightarrow \quad [Pb^{2+}] = 0,1975 \text{ M} \quad [0,35 \text{ p}]$$

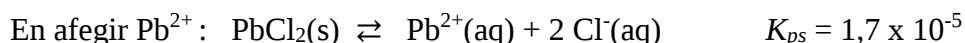
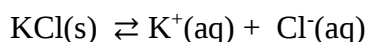
Dues solucions d'igual concentració KI i KCl

Solució 1: KI



$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 \quad [Pb^{2+}]_{\text{solució 1}} = \frac{K_{ps} (PbI_2)}{[I^-]^2} \quad [0,15 \text{ p}]$$

Solució 2: KCl



$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 \quad [Pb^{2+}]_{\text{solució 2}} = \frac{K_{ps} (PbCl_2)}{[Cl^-]^2} \quad [0,15 \text{ p}]$$

Justificació

Com que les dues solucions tenen la mateixa concentració es pot dir que,

$$[I^-] = [Cl^-]$$

$$\text{llavors com, } K_{ps} (PbI_2) < K_{ps} (PbCl_2) \quad [0,20 \text{ p}]$$

Comparant,

$$\Rightarrow [Pb^{2+}]_{\text{solució 1}} = \frac{K_{ps} (PbI_2)}{[I^-]^2} < [Pb^{2+}]_{\text{solució 2}} = \frac{K_{ps} (PbCl_2)}{[Cl^-]^2} \quad [0,20 \text{ p}]$$

Es pot afirmar que la solució de KCl necessitarà una concentració més alta d'ions plom(II), Pb^{2+} , per precipitar.

$$\Rightarrow [Pb^{2+}]_{\text{solució 1}} (KI) < [Pb^{2+}]_{\text{solució 2}} (KCl) \quad [0,20 \text{ p}]$$

- Es considerarà correcte si diuen que les dues sals són del tipus AB_2 amb estequiometria 1:2 i, per tant, la seva relació entre la K_{ps} i la solubilitat és la mateixa. Com que les dues solucions tenen la mateixa concentració d'ions $[I^-] = [Cl^-]$ i el $K_{ps} (PbI_2) < K_{ps} (PbCl_2)$, serà més soluble el $PbCl_2$ que el PbI_2 . Per tant, la solució de KCl necessitarà una quantitat més gran de Pb^{2+} per a precipitar que la solució de KI.
En aquest cas la puntuació serà la mateixa: **0,90 p.**