



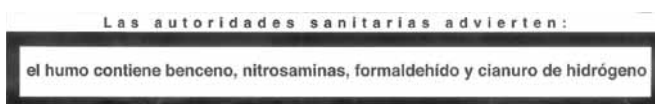
## Proves d'accés a la Universitat. Curs 2008-2009

### Química

#### Sèrie 1

Contesteu les preguntes 1, 2, 3, i la 4 i la 5 d'UNA de les dues opcions (A o B). En cap cas no podeu fer un exercici de l'opció A i un altre de l'opció B.

1. Tal com es fa constar en les advertències de les autoritats sanitàries espanyoles, el benzè ( $C_6H_6$ ) és un agent cancerigen que és present en el fum del tabac.



- 1.1. Calculeu la calor a pressió constant que s'alliberarà en la combustió d'1 mol de benzè líquid en condicions estàndard a 25 °C.  
[0,8 punts]
- 1.2. Definiu *entalpia de vaporització* d'una substància i calculeu l'entalpia de vaporització del benzè líquid en condicions estàndard a 25 °C i expresseu el resultat en  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .  
[1,2 punts]

DADES:

Temperatura = 25 °C	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	$C_6H_6(l)$	$C_6H_6(g)$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-285,8	-393,5	49,0	82,9

Masses atòmiques relatives:  $H = 1,0$ ;  $C = 12,0$ .

2. Els halògens són els elements del grup 17 i es caracteritzen perquè tenen set electrons en la capa de valència.

2.1. El tetraclorur de carboni o tetraclorometà,  $\text{CCl}_4$ , és un dissolvent orgànic apolar. Justifiqueu la geometria i l'apolaritat d'aquest compost a partir del model de la repulsió dels parells d'electrons de la capa de valència. Quin valor previsible tindran els angles d'enllaç?

[1 punt]

2.2. Pel que fa als enllaços C–Cl i C–F, raoneu quin d'ells tindrà una longitud d'enllaç més gran.

[0,5 punts]

2.3. El cloroform (triclorometà) és líquid a 5 °C, mentre que el bromoform (tribromometà) és sòlid a aquesta mateixa temperatura. Com justificaríeu aquest fet?

[0,5 punts]

DADES: C ( $Z = 6$ ); F ( $Z = 9$ ); Cl ( $Z = 17$ ); Br ( $Z = 35$ ).

9	18,998
<b>F</b>	
fluor	
[He] $2s^2 2p^5$	
17	35,453
<b>Cl</b>	
clor	
[Ne] $3s^2 3p^5$	
35	79,904
<b>Br</b>	
brom	
[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	

3. L'àcid clorhídric concentrat que s'utilitza als laboratoris és una solució aquosa de clorur d'hidrogen, un gas altament corrosiu i irritant.

3.1. Al laboratori es disposa d'una solució d'àcid clorhídric concentrat del 34,90 % en massa i densitat  $1,175 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Calculeu la molaritat de l'àcid en aquesta solució.

[0,5 punts]

3.2. A partir d'aquest àcid clorhídric concentrat es preparen 500 mL d'una solució d'àcid clorhídric 0,045 M.

a) Calculeu el pH de la solució d'àcid clorhídric 0,045 M.

b) Calculeu el volum de la solució d'àcid clorhídric concentrat que cal per a preparar els 500 mL d'àcid clorhídric 0,045 M.

c) Expliqueu detalladament com prepararíeu aquesta solució i indiqueu les mesures de seguretat personal que adoptaríeu.

[1,5 punts]

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; Cl = 35,5.



Pictograma de seguretat que figura en els envasos d'àcid clorhídric concentrat. Quan es destapa un flascó d'aquest àcid, s'escapen vapors corrosius de clorur d'hidrogen.

## Opció A

4. L'absència d'ions fluorur en la dieta afavoreix l'aparició de càries dental. Tanmateix, un excés d'aquests ions tampoc no és bo, ja que les dents esdevenen fràgils i es trenquen amb facilitat. Per això, les autoritats sanitàries recomanen que l'aigua destinada al consum humà tingui una concentració d'ions fluorur situada entre 1,0 i 1,5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

4.1. Raoneu, efectuant els càlculs que siguin pertinents, si l'aigua saturada de fluorur de calci a 25 °C s'ajusta, pel que fa al contingut en fluorurs, a les recomanacions sanitàries indicades.

[1,4 punts]

4.2. Determineu la solubilitat del fluorur de calci en una solució 0,1 M de fluorur de sodi. Expresseu el resultat en mols per litre.

[0,6 punts]

DADES: Constant producte de solubilitat,  $K_{ps}$ , del fluorur de calci a 25 °C =  $4,0 \cdot 10^{-11}$ .

Massa atòmica relativa: F = 19,0.

5. La cinètica és la part de la química que estudia la velocitat de les reaccions i els mecanismes mitjançant els quals es produeixen aquestes reaccions.

5.1. Les reaccions químiques entre substàncies sòlides generalment presenten unes velocitats de reacció molt més petites que les que assoleixen quan aquests mateixos sòlids estan dissolts. Expliqueu-ne la raó.

[0,8 punts]

5.2. La velocitat d'una reacció del tipus  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$  s'incrementa en augmentar la temperatura. Expliqueu-ne la raó.

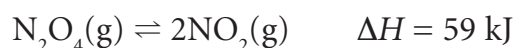
[0,6 punts]

5.3. Tot i que la reacció de combustió del butà és espontània des d'un punt de vista termodinàmic, quan hi ha una fuga d'aquest gas no es produeix la combustió del gas fins que no salta una guspira. Expliqueu-ne la raó.

[0,6 punts]

## Opció B

4. A 298,15 K, el tetraòxid de dinitrogen es descompon i forma diòxid de nitrogen segons la reacció següent:



- 4.1. Els òxids de nitrogen com ara el  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  i el  $\text{NO}_2(\text{g})$  es formen en els tubs d'escapament dels vehicles i són uns dels gasos responsables del boirum (*smog*) urbà. D'altra banda, el  $\text{NO}_2(\text{g})$  té un efecte irritant en les mucoses respiratòries molt superior al del  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ .

Raoneu, considerant com afecta la temperatura en l'equilibri de descomposició del  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , si és previsible que un boirum amb  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  i  $\text{NO}_2(\text{g})$  sigui més irritant a l'estiu que a l'hivern, o bé a l'inrevés.

[0,5 punts]

- 4.2. En un recipient de 2 L de capacitat es disposa una certa quantitat de  $\text{N}_2\text{O}_4$  i s'escalfa el sistema fins a 298,15 K. Sabent que s'assoleix l'equilibri químic quan la pressió total dins el recipient és 1,00 atm i la pressió parcial del  $\text{N}_2\text{O}_4$  és 0,70 atm, calculeu:

a) El valor de  $K_p$  a 298,15 K.

[1 punt]

b) El nombre de mols de cadascun dels gasos en l'equilibri.

[0,5 punts]

DADES:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



Els òxids de nitrogen són responsables de l'anomenat boirum urbà. D'entre aquests òxids, el  $\text{NO}_2$  és el més irritant per a les vies respiratòries de les persones.

5. Qüestions d'elecció múltiple.

De les quatre qüestions següents, trieu l'ÚNICA resposta que considereu vàlida (no cal justificar-la).

Escriviu les respostes directament en el quadern. Indiqueu el número de la qüestió i, al costat, la lletra que precedeix la resposta que considereu correcta (*a*, *b*, *c* o *d*).

[0,5 punts per cada resposta correcta; -0,17 punts per cada resposta incorrecta. Per les qüestions no contestades no hi haurà cap descompte.]

5.1. En una pila Daniell ( $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ):

- a*) els electrons circulen pel pont salí des del càtode cap a l'ànode.
- b*) els electrons circulen pel conductor metàl·lic des del càtode cap a l'ànode.
- c*) els electrons circulen pel conductor metàl·lic des de l'ànode cap al càtode.
- d*) la concentració dels ions  $\text{Cu}^{2+}$  augmenta a mesura que la pila genera corrent.

5.2. Indiqueu quin dels compostos següents es pot obtenir a partir dels seus elements en condicions estàndard.

DADES:  $E^\circ(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{I}_2 | \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  
 $E^\circ(\text{Au}^{+3} | \text{Au}) = 1,40 \text{ V}$ .

- a*) Clorur de plata.
- b*) Iodur de plata.
- c*) Clorur d'or(III).
- d*) Iodur d'or(III).

5.3. Quina de les condicions següents donarà lloc a una reacció espontània a qualsevol temperatura?

- a*)  $\Delta H_{\text{reacció}} > 0$  i  $\Delta S_{\text{reacció}} < 0$
- b*)  $\Delta H_{\text{reacció}} > 0$  i  $\Delta S_{\text{reacció}} > 0$
- c*)  $\Delta H_{\text{reacció}} < 0$  i  $\Delta S_{\text{reacció}} > 0$
- d*)  $\Delta H_{\text{reacció}} < 0$  i  $\Delta S_{\text{reacció}} < 0$

5.4. En el procés de congelació de l'aigua a temperatura constant

- a*) es produeix una disminució de l'entropia del sistema, ja que la solidificació és un procés endotèrmic.
- b*) es produeix un increment de l'entropia del sistema, ja que la solidificació és un procés exotèrmic.
- c*) es produeix una disminució de l'entropia del sistema, ja que l'estat líquid és menys ordenat que l'estat sòlid.
- d*) no es produeix cap canvi d'entropia, ja que la temperatura es manté constant.









## SÈRIE 1

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

Exercici 11.1 Càlcul de la calor a pressió constant o variació d'entalpia

Combustió del benzè:  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 7,5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_r^\circ$  [0,3 punts]

$$\Delta H_r^\circ = 3\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) \quad [0,3 \text{ punts}]$$

$$\Delta H_r^\circ = 3(-285,8) + 6(-393,5) - (49,0) = -3267,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

1.2 Definició i càlcul de la entalpia de vaporització

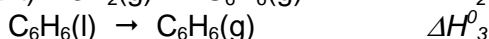
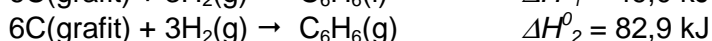
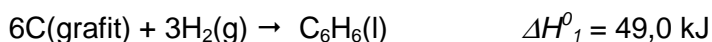
Entalpia de vaporització d'una substància és la calor a pressió constant que cal aportar per a que una determinada quantitat de la substància líquida (p.e. 1 mol) passi a vapor, a pressió constant i a una determinada temperatura que, generalment, es considera la temperatura d'ebullició.

[0,6 punts]

No cal que l'alumne indiqui que el canvi de fase líquid-vapor té lloc a pressió constant.

Si en la definició no s'esmenta que el canvi de fase ha de tenir lloc a una temperatura determinada i constant, la resposta es valorarà amb 0,4 punts.

Càlcul de la entalpia molar de vaporització del benzè líquid a 25 °C,  $\Delta H_3^\circ$ .



Aplicant la Llei de Hess:  $\Delta H_3^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = 82,9 - 49,0 = 33,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [0,3 punts]

Si s'ometen les reaccions anteriors i, fent servir les dades de la taula adjunta, s'indica que  $\Delta H_3^\circ = 82,9 - 49,0 = 33,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  també es considerarà ben resolt aquest apartat (0,3 punts)

Càlcul de la entalpia de vaporització d'1 kg de benzè líquid a 25 °C,  $\Delta H_3^\circ$ .

$$\frac{33,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol benzè}} \cdot \frac{1 \text{ mol benzè}}{78,0 \text{ g benzè}} \cdot \frac{1000 \text{ g benzè}}{1 \text{ kg benzè}} = 434 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

Exercici 22.1 Geometria del  $\text{CCl}_4$ 

A partir del mètode de la repulsió dels parells electrònics de la capa de valència, s'estableix que a la molècula de  $\text{CCl}_4$  li correspon una geometria tetraèdrica i, atès que els quatre enllaços són idèntics, la molècula serà apolar.

[0,6 punts]

Valor aproximat dels angles d'enllaç = 109°

[0,4 punts]

## 2.2 Comparació de distàncies d'enllaç

Atès que el fluor es troba en el segon període ( $n=2$ ), aquest element presentarà un radi atòmic (i també un radi covalent) més petit que el Cl (tercer període,  $n=3$ ). D'aquesta manera, l'enllaç C-Cl tindrà una longitud més gran que l'enllaç C-F.

[0,5 punts]

## 2.3 Comparació d'estat físic (temperatura de fusió)

El Br ( $n=4$ ) es troba en el quart període mentre que el Cl ( $n=3$ ) es troba en el tercer. Per aquesta raó, els enllaços C-Br del bromoform seran més llargs que els enllaços C-Cl del cloroform. En ser més llargs, les energies d'interacció dipol-dipol seran més elevades en el cas del  $\text{Br}_3\text{HC}$ , cosa que justificarà que aquest compost presenti una temperatura de fusió més alta que el  $\text{Cl}_3\text{HC}$ .

[0,5 punts]

Igualment, es considerarà correcte el següent argument: quan la geometria de les molècules és semblant i els enllaços intermoleculars que entre elles s'estableixen són del tipus d'interacció dipol – dipol, com més gran és la massa molecular (o grandària molecular) de la substància, major es la interacció i més alta serà la temperatura de fusió de la substància.

## Exercici 3

### 3.1 Càlcul de la molaritat de l'àcid clorhídric concentrat:

$$\frac{34,90 \text{ g HCl}}{100 \text{ g solució (c)}} \cdot \frac{1,175 \text{ g solució (c)}}{1 \text{ mL solució (c)}} \cdot \frac{1000 \text{ mL solució (c)}}{1 \text{ L solució (c)}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,23 \text{ M}$$

[0,5 punts]

### 3.2.a Càlcul del pH:

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log } 0,045 = 1,35$$

[0,3 punts]

### 3.2.b. Càlcul del volum necessari:

$$500 \text{ mL solució (d)} \cdot \frac{0,045 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL solució (d)}} \cdot \frac{1000 \text{ mL solució (c)}}{11,23 \text{ mol HCl}} = 2,0 \text{ mL solució (c)}$$

[0,4 punts]

### 3.2.c. Procediment de preparació:

Obrir el flascó de la solució concentrada d'HCl. Cal fer aquesta operació amb compte i evitar respirar els vapors (preferentment, obrirem el flascó en la vitrina de gasos). A l'hora de manipular el producte, evitar que entri en contacte amb la pell. Portar posades les ulleres de seguretat.

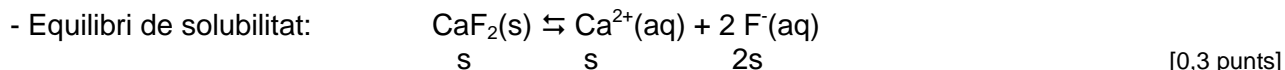
Pipetejar (pipeta aforada (2 mL) o graduada (2 o bé 5 mL)), usant una pera de goma o un altre estri per a l'aspiració, els 2,0 mL de solució concentrada d'HCl. Per no contaminar el contingut del flascó de la solució concentrada d'HCl, pot diposar-se una petita quantitat de la mateixa en un vas de precipitats i, d'aquest, pipetejar els 2,0 mL de la solució. Disposar el sobrant de la solució concentrada en el recipient adient per a la gestió de residus. Disposar el volum pipetejat en un matràs aforat de 500 mL i addicionar aigua fins la marca de l'enràs. Tapar el matràs i agitar el contingut per tal d'homogeneïtzar la solució.

Etiquetar o retolar el matràs.

Puntuació: - si s'indiquen, amb sentit, els 3 particulars subratllats (3x0,2 punts) i una de les mesures de seguretat personal indicades (0,2 punts):

[0,8 punts]

## OPCIÓ A

Exercici 4-A4.1 Concentració de  $F^-$  en l'aigua saturada de  $CaF_2$ 

- Producte de solubilitat:  $K_{ps} = 4,0 \cdot 10^{-11} = [Ca^{2+}(aq)] \cdot [F^-(aq)]^2 = s \cdot (2s)^2$  [0,3 punts]

$$s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4,0 \cdot 10^{-11}$$

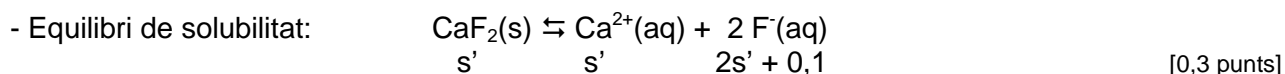
$$s = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

$$[F^-(aq)] = 2s = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- Contingut en fluorurs i idoneïtat de l'aigua:

$$\frac{4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol } F^-}{1 \text{ L}} \cdot \frac{19,0 \text{ g } F^-}{1 \text{ mol } F^-} \cdot \frac{1000 \text{ mg } F^-}{1 \text{ g } F^-} = 8,2 \text{ mg } F^- \cdot L^{-1}$$

L'aigua, doncs, no s'ajusta a les recomanacions. [0,4 punts]

4.2 Solubilitat del  $CaF_2$  en la solució 0,1 M de NaF

Si considerem que  $0,1 \gg 2s'$                        $s' \cdot (2s' + 0,1)^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$

i obtindrem:                       $s' \cdot 0,1^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$

$s' = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$  [0,3 punts]

Atès que  $4,0 \cdot 10^{-9} \text{ M} \ll 0,1 \text{ M}$ , podem concloure que a consideració feta en el pas anterior ( $s' \ll 0,1 \text{ M}$ ) és correcta.

Exercici 5-A5.1 Reaccions en estat sòlid i en solució

En els reactius sòlids les partícules es troben agregades i són d'una mida molt gran en comparació amb les dimensions moleculars o iòniques. A més, en estat sòlid aquestes partícules no gaudeixen de la mobilitat necessària per col·lisionar entre sí de manera efectiva i donar lloc als productes de reacció. Ben al contrari, en el decurs de la dissolució dels sòlids s'originen entitats de dimensions molt petites (ions, molècules,...) que gaudeixen de la mobilitat suficient per a que pugui tenir lloc la reacció (possibilitat de col·lisions efectives).

Conceptes a considerar: en solució els reactius donen lloc a entitats amb dimensions moleculars o iòniques que tenen lliure moviment i capacitat de xoc efectiu.

Si s'indiquen dues raons, en la línia de les citades i amb el sentit correcte: [0,8 punts]

### 5.2 Efecte de la temperatura

Un dels factors que condiciona la velocitat d'una reacció és la temperatura. En una reacció entre gasos, en augmentar la temperatura augmenta l'energia cinètica de les molècules de reactius i, en conseqüència, les col·lisions entre elles són més freqüents i efectives.

[0,6 punts]

### 5.3 Esponaneïtat de la combustió del butà

Des d'un punt de vista termodinàmic, per tal que una reacció es produeixi cal que  $\Delta G < 0$ . Amb això, però, no n'hi ha prou. Cal, a més, que la reacció manifesti una velocitat prou significativa per a que la reacció sigui evident.

En el cas de les combustions dels hidrocarburs, es compleix que  $\Delta G < 0$  (criteri d'esponaneïtat de la reacció) per bé que l'energia d'activació d'aquestes reaccions es tan gran que, a efectes pràctics, les combustions no tenen lloc si no s'aporta l'energia necessària (en forma d'una flama, una guspira,...) per a que els reactius puguin superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació. Un cop començada la reacció, gràcies a la calor que s'allibera en la combustió, aquesta continua progressant de manera autònoma.

[0,6 punts]

OPCIÓ B

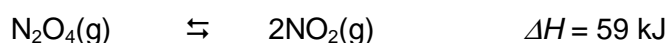
Exercici 4-B

4.1 Raonament del caràcter irritant del boirum d'òxids de nitrogen

Atès que la reacció bidireccional escrita és endotèrmica ( $\Delta H > 0$ ), al augmentar la temperatura s'afavorirà la formació de productes. Així doncs, com que en l'enunciat s'indica que el producte ( $\text{NO}_2$ ) és més irritant que el reactiu ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), caldrà esperar que un boirum de  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_4$  sigui més irritant a l'estiu (equilibri més desplaçat cap a la formació de  $\text{NO}_2$ ) que no pas a l'hivern.

[0,5 punts]

4.2 Càlcul de  $K_p$



Equilibri:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,70 \text{ atm}$$

$$p_{\text{total}} = 1,00 \text{ atm}$$

La pressió parcial del  $\text{NO}_2$  en l'equilibri serà:

$$p_{\text{NO}_2} = 1,00 - 0,70 = 0,30 \text{ atm}$$

[0,3 punts]

i l'expressió i el valor de  $K_p$  seran:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,30^2}{0,70} = 0,13$$

expressió de  $K_p$  [0,3 punts]

valor de  $K_p$  [0,4 punts]

No es penalitzarà el fet d'expressar  $K_p$  amb unitats

4.3 Càlcul dels mols dels gasos en l'equilibri

aplicant la llei dels gasos ideals:  
d'on:

$$0,30 \cdot 2 = n_{\text{NO}_2}(\text{eq}) \cdot 0,082 \cdot 298,15$$

$$n_{\text{NO}_2}(\text{eq}) = 0,0245 \text{ mols NO}_2$$

[0,25 punts]

i

d'on:

$$0,70 \cdot 2 = n_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq}) \cdot 0,082 \cdot 298,15$$

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq}) = 0,0573 \text{ mols N}_2\text{O}_4$$

[0,25 punts]

5.1 Resposta correcta: c

5.2 Resposta correcta: a

5.3 Resposta correcta: c

5.4 Resposta correcta: c