Proves d'accés a la Universitat. Curs 2006-2007

Química

Sèrie 2

Contesteu les preguntes 1, 2, 3, i la 4 i la 5 d'UNA de les dues opcions (A o B). En cap cas podeu fer un exercici de l'opció A i un altre de l'opció B.

- 1. En la fermentació acètica del vi, per l'acció de bacteris del gènere *Acetobacter*, l'etanol (alcohol etílic) reacciona amb l'oxigen de l'aire, es transforma en àcid acètic i aigua i dóna lloc al vinagre.
 - 1.1. Calculeu la Δ*H*° d'aquesta reacció a 25 °C i raoneu si és exotèrmica o endotèrmica. Calculeu la Δ*S*° a 25 °C i justifiqueu el caràcter positiu o negatiu d'aquesta variació a partir de les característiques de la reacció.

 [1 punt]
 - **1.2.** Calculeu la ΔG° d'aquesta reacció a 25 °C i raoneu si la reacció serà espontània o no a aquesta temperatura en les condicions estàndard. [0,6 punts]
 - 1.3. L'etanol de les nostres farmacioles, tot i estar en contacte amb l'oxigen de l'aire, es manté estable i no es transforma en àcid acètic. Com justificaríeu aquest fet a partir de les dades obtingudes en l'apartat anterior?

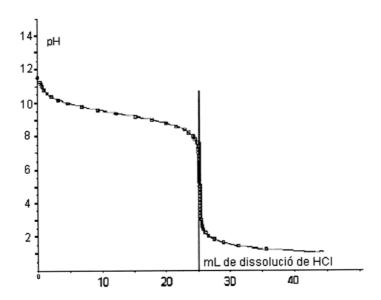
 [0,4 punts]

Dades: Temperatura = 25 °C

Substància	$S^{\circ}/J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\rm f}^{\circ}$ / kJ·mol ⁻¹
$C_2H_5OH(1)$	160,7	-277,6
CH ₃ COOH(l)	159,8	-487,0
$H_2O(1)$	70,0	-285,8
$O_2(g)$	205,0	

- **2.** Es valoren 5,00 mL d'una solució d'amoníac amb una solució d'HCl 0,114 M i la corba de valoració obtinguda és la que es representa en la figura.
 - **2.1.** Observeu la corba de valoració, indiqueu el pH inicial de la solució d'amoníac i raoneu el valor del pH en el punt d'equivalència.

 [0,8 punts]
 - **2.2.** Calculeu la concentració de la solució d'amoníac. [0,4 punts]
 - **2.3.** Calculeu el pH inicial i establiu les coordenades del punt d'equivalència que correspondrien a la corba de valoració de 5,00 mL d'una solució de NaOH 0,456 M amb la solució de HCl 0,114 M. [0,8 punts]



- 3. Disposem una làmina de zinc dins d'un vas de precipitats que conté una solució 1 M de sulfat de coure(II). Considerant els següents valors dels potencials estàndard de reducció a 25 °C: $E^{\circ}(Zn^{+2}/Zn) = -0.76 \text{ V}$ i $E^{\circ}(Cu^{+2}/Cu) = 0.34 \text{ V}$, i que una solució de sulfat de coure(II) és blava, mentre que una de sulfat de zinc és incolora:
 - **3.1.** Escriviu la reacció que té lloc en el vas de precipitats i raoneu l'aspecte que prendrà la làmina de zinc a mesura que avanci la reacció. De quin color quedarà la solució quan la reacció s'haurà completat?

 [0,4 punts]
 - 3.2. Dibuixeu l'esquema de la pila que podem construir amb dues làmines de Zn i Cu, i dues solucions 1 M de sulfat de zinc i 1 M de sulfat de coure(II). Indiqueu sobre el vostre dibuix el sentit del corrent d'electrons de la pila i el moviment dels ions del pont salí.

 [0,8 punts]
 - **3.3.** Calculeu el valor de la força electromotriu estàndard d'aquesta pila a 25 °C i indiqueu raonadament l'elèctrode que actuarà de càtode en la pila. [0,8 punts]

Opció A

- **4.** A 25 °C, la solubilitat del fluorur de bari en aigua és 1,300 g·L⁻¹. Calculeu a aquesta temperatura:
 - **4.1.** La solubilitat del fluorur de bari expressada en mol· L^{-1} . [0,4 punts]
 - **4.2.** La constant producte de solubilitat (K_{ps}) del fluorur de bari. [1 punt]
 - **4.3.** La solubilitat del fluorur de bari, expressada en mol· L^{-1} , en una solució aquosa 0,500 M de fluorur de sodi. [0,6 punts]

Dades: Masses atòmiques: F = 19,00; Ba = 137,3.

- **5.** Els elements Na, Mg, S i Cl pertanyen al tercer període de la taula periòdica i tenen, respectivament, 1, 2, 6 i 7 electrons a la capa de valència.
 - **5.1.** Raoneu quins seran els ions monoatòmics més estables d'aquests elements. [0,4 punts]
 - **5.2.** Ordeneu els elements per energies d'ionització creixents i justifiqueu la resposta.

[0,6 punts]

- **5.3.** Formuleu el compost que previsiblement formarà el Mg amb el Cl i indiqueu el tipus d'enllaç existent en aquest compost.

 [0,4 punts]
- **5.4.** En determinats casos el sofre presenta l'estat d'oxidació +2. Raoneu el tipus d'enllaç que s'establirà entre el S i el Cl quan aquests dos elements reaccionin entre si per formar diclorur de sofre. Establiu la geometria molecular d'aquest compost i raoneu si serà polar o no.

[0,6 punts]

Opció B

- **4.** L'estany metàl·lic reacciona amb l'àcid nítric concentrat i forma òxid d'estany(IV), diòxid de nitrogen i aigua.
 - **4.1.** Ajusteu la reacció que té lloc pel mètode de l'ió-electró.
 - **4.2.** Calculeu el volum d'una solució d'àcid nítric del 16,0 % en massa i densitat 1,09 g·mL⁻¹, que reaccionarà estequiomètricament amb 2,00 g d'estany. [1 punt]

Dades: Masses atòmiques: Sn = 118,7; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0.

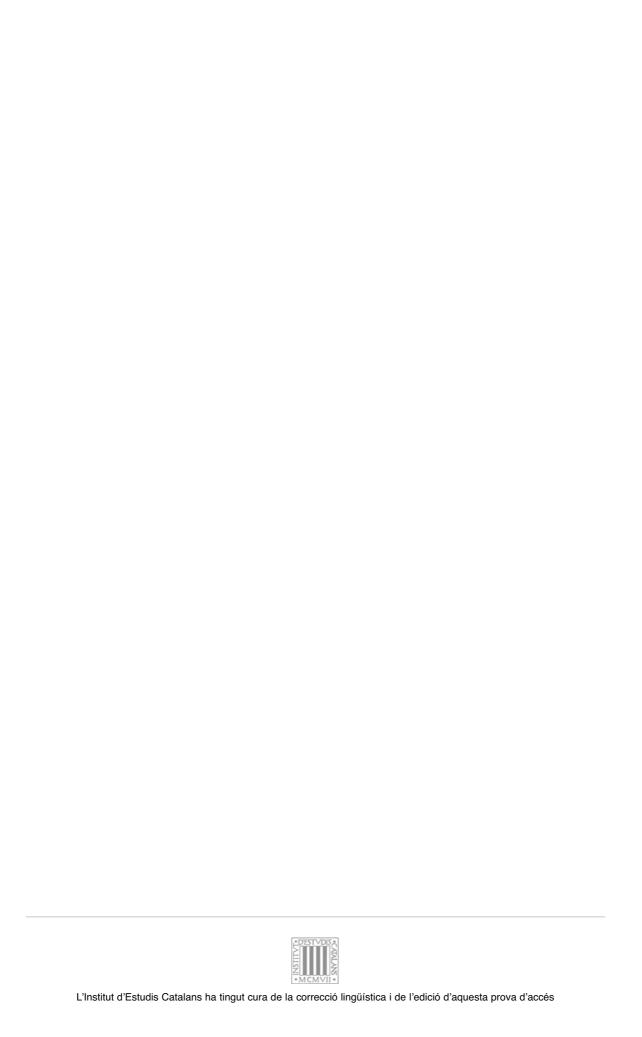
5. Qüestions d'elecció múltiple.

De les quatre questions seguents, 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 $(a, b, c \circ d)$.

[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.** La reacció $2A + B \rightarrow P$ segueix l'equació de velocitat següent: $v = k[B]^2$. En aquesta reacció és compleix
 - *a*) que la velocitat de formació de P és la meitat que la velocitat de desaparició de B.
 - **b**) que la constant de velocitat depèn tan sols de la concentració de B.
 - c) que la velocitat de formació de P coincideix amb la velocitat de desaparició de B.
 - *d*) que l'ordre total de reacció és 3.
- **5.2.** Pel que fa a l'energia interna d'un sistema,
 - *a*) la variació d'aquesta al llarg d'una transformació depèn del camí seguit en la transformació.
 - **b**) és igual a la calor màxima que pot donar el sistema.
 - c) correspon a l'energia potencial de les molècules del sistema.
 - d) tan sols en podem conèixer la variació al llarg d'un procés i mai el valor absolut.
- **5.3.** En termodinàmica,
 - a) la calor absorbida pel sistema sempre és negativa.
 - b) el treball d'expansió d'un gas sempre és negatiu.
 - c) la variació d'entalpia coincideix amb la calor intercanviada a volum constant.
 - *d*) la variació d'energia interna coincideix amb la calor intercanviada a pressió constant.
- **5.4.** Les reaccions químiques sempre són espontànies si
 - a) són endotèrmiques i presenten una variació d'entropia negativa.
 - b) són endotèrmiques i presenten una variació d'entropia positiva.
 - c) són exotèrmiques i presenten una variació d'entropia positiva.
 - d) són exotèrmiques i presenten una variació d'entropia negativa.



Proves d'accés a la Universitat. Curs 2006-2007

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 podeu fer un exercici de l'opció A i un altre de l'opció B.

- 1. En medi sulfúric, el sulfit de potassi reacciona amb el permanganat de potassi i dóna sulfat de potassi i sulfat de manganès(II).
 - 1.1. Indiqueu els estats d'oxidació del Mn i del S en el permanganat de potassi i el sulfit de potassi, respectivament.

 [0,4 punts]
 - **1.2.** Igualeu la reacció redox pel mètode de l'ió-electró.
 - 1.3. El permanganat de potassi és un agent oxidant molt potent. Malgrat això, per a eliminar les substàncies responsables de les males olors dels cursos baixos d'alguns rius s'ha fet servir el peròxid d'hidrogen, que és un oxidant menys potent però, alhora, menys contaminant. Escriviu la reacció de reducció del peròxid d'hidrogen i expliqueu per què és menys contaminant que el permanganat de potassi.

 [0,6 punts]

2. En la fermentació acètica del vi, l'etanol (alcohol etílic) reacciona amb l'oxigen de l'aire i es transforma en àcid acètic i aigua, i dóna lloc al vinagre.

Un vinagre comercial té un 4,286 % en massa d'àcid acètic i una densitat de 1,120 g/mL.

- **2.1.** Calculeu la molaritat de l'àcid acètic en aquest vinagre i el pH que tindrà una solució de HCl d'aquesta mateixa concentració.

 [0,8 punts]
- **2.2.** Calculeu el volum d'aquest vinagre necessari per a preparar 100 mL d'una solució 0,080 M d'àcid acètic.

 [0,4 punts]
- **2.3.** Indiqueu el material necessari i el procediment que s'ha de seguir per a preparar la solució de l'apartat anterior.

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

[0,8 punts]

3. A 400 °C, el iodur d'hidrogen gas es descompon parcialment i dóna hidrogen gas i iode gas segons la reacció següent:

$$2HI(g) \leftrightarrows H_2(g) + I_2(g)$$

Dins d'un reactor de 2 L de capacitat disposem 0,80 mols de iodur d'hidrogen i escalfem el sistema fins a 400 °C per tal que s'assoleixi l'equilibri. Considerant que $K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$:

- **3.1.** Calculeu el nombre de mols de cada substància en l'equilibri.
- **3.2.** Raoneu si variarà el nombre total de mols de gas a mesura que es descompon el iodur d'hidrogen i calculeu la pressió total dels gasos del reactor en l'equilibri.

[0,6 punts]

3.3. Raoneu com afectarà al valor de K_c i a l'estat d'equilibri la introducció d'un catalitzador en el reactor.

[0,4 punts]

Dades: $R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 1.013 · 10⁵ Pa.

Opció A

4. A 25 °C i 15 atm de pressió l'etí gas es transforma en benzè líquid segons la reacció següent:

$$3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$
 $\Delta H = -631 \text{ kJ}$

4.1. Raoneu si la variació d'entropia associada a la formació del benzè serà positiva o negativa, i calculeu la calor a pressió constant bescanviada quan s'hagin format 50 g de benzè líquid.

[0,8 punts]

4.2. Representeu les estructures de Lewis de les molècules d'etí i de benzè, indiqueu la geometria molecular i els valors previsibles dels angles d'enllaç en cada cas i raoneu en quina d'aquestes dues molècules l'enllaç entre carbonis serà més curt.

[1,2 punts]

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

- 5. Responeu a les questions seguents:
 - **5.1.** Definiu energia d'ionització d'un element.

[0,5 punts]

5.2. El liti, el sodi i el potassi són tres metalls alcalins de nombres atòmics 3, 11 i 19, respectivament. Assigneu, de manera raonada, a cadascun d'aquests metalls un dels següents valors possibles pel que fa a l'energia d'ionització: 100, 119 i 124 kcal/mol.

[0,5 punts]

5.3. Raoneu com varia l'energia d'ionització al llarg d'un període de la taula periòdica.

[0,5 punts]

5.4. Argumenteu la veritat o falsedat de l'afirmació següent: qualsevol metall alcalí és més electropositiu que qualsevol metall alcalinoterri.

[0,5 punts]

Opció B

- El clorur de plata és una sal insoluble amb una K_{ps} (25 °C) = 2,8 · 10⁻¹⁰. **4.1.** Calculeu la solubilitat, expressada en mol·L⁻¹, del clorur de plata a 25 °C. [0,6 punts]
 - **4.2.** Calculeu la solubilitat, expressada en mol·L⁻¹, del clorur de plata a 25 °C en una solució 0,01 M de clorur de sodi, i justifiqueu aquest valor en comparació amb l'obtingut en l'apartat anterior. Quin nom rep el fenomen que justifica aquesta variació de solubilitat? [1 punt]
 - Raoneu si la solubilitat del clorur de plata a 25 °C en una solució 0,005 M de 4.3. clorur de calci serà major, igual o menor que la calculada en l'apartat 4.2. [0,4 punts]

5. Qüestions d'elecció múltiple.

De les quatre questions seguents, 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 $(a, b, c \circ d)$.

[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.** Dos recipients A i B amb sengles gasos diatòmics diferents es troben a la mateixa pressió i temperatura. Per això,
 - a) els dos recipients contenen el mateix nombre de molècules.
 - **b**) els dos gasos tenen la mateixa densitat.
 - *c*) si el volum dels recipients és igual, contindran el mateix nombre de molècules.
 - d) si el volum dels recipients és igual, la massa de gas continguda serà la mateixa.
- **5.2.** Dos recipients, amb el mateix volum i temperatura, que es troben connectats mitjançant un tub de volum neligible dotat d'una clau de pas, contenen heli i neó a les pressions de 15 i 3 atm, respectivament. Un cop oberta la clau de pas i assolit l'equilibri,
 - a) la pressió parcial dels dos gasos és igual.
 - b) el volum ocupat pels dos gasos és idèntic.
 - c) la velocitat mitjana de les molècules de neó és la cinquena part que la velocitat mitjana de les molècules d'heli.
 - d) la concentració dels dos gasos és igual.
- **5.3.** L'àcid acètic és un àcid orgànic feble. Assenyaleu quin o quins pictogrames han de figurar en una ampolla d'àcid acètic concentrat:
 - a) Els pictogrames A, B i C.
 - b) Cap d'aquests pictogrames.
 - c) El pictograma A.
 - d) Els pictogrames A i B.

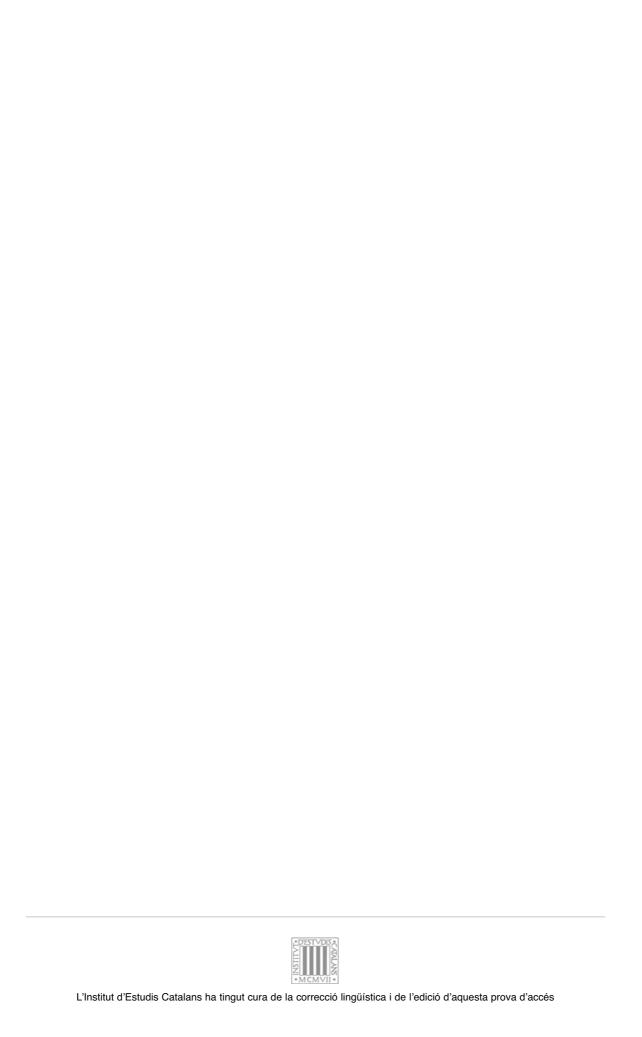








- **5.4.** Assenyaleu el significat dels pictogrames B, C i D de la pregunta anterior:
 - a) Inflamable, perillós i comburent.
 - **b**) Explosiu, irritant i comburent.
 - c) Comburent, irritant i explosiu.
 - d) Inflamable, perillós i explosiu.



Pautes de correcció Química

SÈRIE 2

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)

1. Oxidació de l'etanol

1.1 La reacció és: $CH_3-CH_2OH(I) + O_2(g) \rightarrow CH_3-COOH(I) + H_2O(I)$

y la seva ΔH^0 de reacció és: $\Delta H^0 = -487.0 + (-285.8) - 0 - (-277.6) = -495.2 kJ [0.4 punts]$

de manera que la reacció serà exotèrmica ($\Delta H^0 < 0$) [0,1 punts]

Càlcul de la variació d'entropia:

$$\Delta S^0 = 159.8 + 70.0 - 160.7 - 205.0 = -135.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$
 [0,3 punts]

La variació d'entropia de la reacció és negativa, cosa que vol dir que hi ha un guany en l'ordre molecular en el decurs de la reacció. Aquest resultat és congruent amb el fet que l'estat físic dels reactius sigui el de líquid i gas mentre que els dos productes de reacció són líquids.

[0,2 punts]

1.2 Càlcul de la variació d'energia de Gibbs

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -495,2 \text{ kJ} - (273 + 25) \text{ K} . \ (-0,1359) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = (-495,2 + 40,5) \text{ kJ} = -454,7 \text{ kJ} \\ \text{[0,4 punts]} \\ \text{com } \Delta G^0 = -454,7 \text{ kJ} \ \ (\Delta G^0 < 0) \text{ la reacció serà espontània, a 25 °C en les condicions}$$

estàndard

[0,2 punts]

1.3 Estabilitat de l'etanol en les farmacioles.

El fet que una reacció sigui espontània ($\Delta G<0$) no vol dir que necessàriament la reacció tingui lloc amb una velocitat observable. De fet, moltes reaccions espontànies amb prou feines es donen atès que, en les condicions habituals, posseeixen unes velocitats de reacció molt petites (elevades energies d'activació). La oxidació de l'etanol és una d'aquestes reaccions.

L'oxidació de l'etanol es posa en evidència si el vi s'exposa a l'acció de l'aire. En el vi poden créixer determinats microorganismes (p.e. *Acetobacter sp.*) que actuen de biocatalitzadors fent que la reacció d'oxidació avanci a una velocitat considerable.

Aquest fet, no es dóna en el cas de l'alcohol de les nostres farmacioles. Els bacteris biocatalitzadors no poden créixer en l'alcohol. Els flascons d'alcohol es guarden ben tapats per evitar que el producte s'evapori i prevenir possibles contaminacions. A més, els microorganismes biocatalitzadors no poden viure en l'alcohol donat que és un poderós antisèptic.

Concepte clau: diferència entre consideracions termodinàmiques (espontaneïtat) i

cinètiques (velocitats de reacció apreciables).

[0,4 punts]

Pautes de correcció Química

2. Valoració de l'amoníac

2.1 pH de la dissolució de NH₃ = 11,50 (ordinada en l'origen)

[0,3 punts]

Raonament del pH en el punt d'equivalència:

El pH del punt d'equivalència és molt proper a 5 (regió àcida). En el punt d'equivalència, a banda de l'aigua, l'espècie predominant és el NH₄Cl, de fet els ions NH₄⁺ i Cl⁻. El catió NH₄⁺ és l'àcid conjugat de l'amoníac, una base feble en front de l'aigua, que en aquest dissolvent dóna lloc a la següent reacció:

$$NH_3$$
 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- base feble àcid feble àcid relativament fort base forta

D'aquesta manera, el catió amoni amb unes propietats àcides relativament fortes en front l'aigua, dóna lloc a la següent reacció que justifica el pH àcid del punt d'equivalència:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + NH_3$$
 o bé $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H^+ + NH_4OH$ o bé [0,5 punts] $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H^+ + NH_3 + H_2O$

2.2 Càlcul de la concentració de la dissolució de NH₃:

Mirant la corba, observem que el punt d'equivalència s'assoleix quan s'han addicionat 25 mL de la dissolució d'HCl. D'aquesta manera, podem plantejar la següent equació:

$$0.005 \text{ L} \cdot \text{x M} = 0.025 \cdot 0.114 \text{ M}$$
 d'on $x = [NH_3] = 0.570 \text{ M}$ [0,4 punts]

2.3 Valoració de 5 mL d'una dissolució 0,456 M de NaOH.

Establiment del pH inicial: [OH] = 0,456 M;

$$pOH = -Log \ 0.456 = 0.34$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0.34 = 13.66$$
 [0.3 punts]

Establiment de les coordinades del punt d'equivalència:

$$pH = 7.0$$
 (valorem una base forta amb un àcid fort) [0,2 punts]

Volum de dissolució d'HCI consumit:

$$0.005 \text{ L} \cdot 0.456 \text{ M} = x \cdot 0.114 \text{ M}$$
 d'on $x = 0.02 \text{ L} = 20 \text{ mL}$ [0.3 punts]

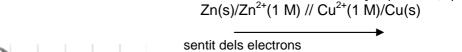
- 3. Piles de concentració:
- 3.1 Observant els potencials estàndard de reducció deduïm que el Zn és un metall més fàcilment oxidable que el coure (E⁰ més petit). D'aquesta manera, la reacció redox que es produirà en el vas de precipitats serà:

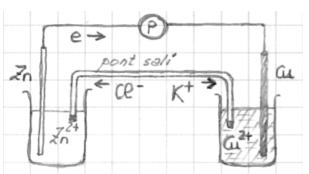
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

cosa que farà que sobre el Zn es dipositi una pàtina vermellosa de Cu metàl·lic, a l'hora que la dissolució perdrà (de manera gradual) la seva coloració blava (es pot acceptar que es respongui que la dissolució quedarà pràcticament incolora).

[0,2 punts + 0,2 punts]

3.2 Esquema de la pila:





esquema de la pila [0,4 punts] sentit del corrent d'electrons [0,2 punts] sentit del moviment dels ions [0,2 punts]

Nota: En la pila presentada s'ha considerat un pont salí constituït per una solució de KCl

3.3 Càlcul de la força electromotriu estàndard (E⁰_{PILA}) a 25 °C de la pila i naturalesa del càtode:

El càtode és l'elèctrode que presenta un valor més gran del potencial de reducció i en ell té lloc la reducció. D'aquesta manera, el càtode serà:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e \Rightarrow Cu(s)$$
 [0,4 punts]

La E⁰_{PILA} (FEM⁰) es calcularà a partir de la següent equació:

$$E^{0}_{PILA} = FEM^{0} = E^{0}_{càtode} - E^{0}_{ahode} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

[0,4 punts]

NOTA: És habitual considerar que el càtode o l'ànode són els metalls i no els compartiments on es troben els parells redox. Tot i que això no sigui formalment correcte, s'acceptarà que s'indiqui que el càtode és el Cu.

OPCIÓ A

4A Equilibri de solubilitat:

4.1 Solubilitat del BaF₂

Massa molecular de la sal = 175.3

solublitat =
$$\frac{1,300 \text{ g sal}}{L} \cdot \frac{1 \text{ mol sal}}{175,3 \text{ g sal}} = 7,416\cdot10^{-3} \text{ M}$$

[0,4 punts]

4.2 Constant producte de solubilitat del BaF₂

$$BaF_2(s) \Rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2 Cl^{-}(aq)$$

 s 2s

$$K_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4 s^{3} = 4 \cdot (7,416 \cdot 10^{-3})^{3} = 1,63 \cdot 10^{-6}$$

[1 punt]

Pautes de correcció Química

4.3 Solubilitat en un dissolució 0,500 M de NaF

$$K_{DS} = [Ba^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^{2} = 1,63 \cdot 10^{-6} = s' \cdot (0,500 + 2s')^{2}$$

i donat que s'és molt més petita que 0,500, l'equació anterior queda de la següent forma:

$$K_{ps} = 1,63 \cdot 10^{-6} = s \cdot (0,500)^2$$
 d'on s'obté $s' = 6,52 \cdot 10^{-6}$ M [0,6 punts]

- 5A Estructura atòmica i propietats periòdiques
- 5.1 lons més estables: Na⁺, Mg²⁺, S²⁻, Cl⁻

atès que tots ells presenten l'estructura electrònica del gas noble més proper

[0,4 punts]

5.2 Ordenació de menor a major energia d'ionització:

Na, Mg, S, Cl,

Ordre invers respecte al seu volum (o radi) atòmic. Al llarg d'un període, el radi atòmic disminueix a mesura que augmenta Z [0,6 punts]

5.3 Formulació del compost i tipus d'enllaç que s'establirà entre els àtoms:

MgCl₂ compost iònic (sal)

Enllaç iònic. Atesa la diferencia d'electronegativitat que hi ha entre els elements del començament d'un període i els del final, entre ells s'establiran enllaços iònics per cessió electrònica. [0,4 punts]

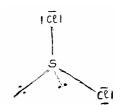
5.4 Enllaç, geometria i polaritat del SCI₂

Enllaç covalent, atesa la semblança d'electronegativitats del S i del Cl

[0,3 punts]

Geometria del SCl₂: 10 parells electrònics de valència.

Geometria semblant a la de l'aigua, així doncs, angular amb uns angles d'enllaç propers a 109°. Molècula, doncs, polar (moment dipolar molecular no nul). [0,3 punts]



OPCIÓ B

4B Equilibri redox:

reacció global:

4.1 Reaccions d'oxidació i reducció:

oxidació $Sn + 2 H_2O \leftrightarrows SnO_2 + 4 H^+ + 4 e$ [0,2 punt] reducció $HNO_3 + H^+ + e \leftrightarrows NO_2 + H_2O$ [0,2 punt] $Sn + 4 HNO_3 \leftrightarrows SnO_2 + 4 NO_2 + 2 H_2O$ [0,6 punt]

4.2 Càlcul dels mL de dissolució d'àcid nítric:

Massa molecular del HNO₃ = 63,0

$$2,00~g~Sn \cdot \frac{1~mol~Sn}{118,7~g~Sn} \cdot \frac{4~mol~HNO_3}{1~mol~Sn} \cdot \frac{63,0~g~HNO_3}{1~mol~HNO_3} \cdot \frac{100~mL~diss\acute{o}}{16,0~g~HNO_3} \cdot \frac{1~mL~diss\acute{o}}{1,09~g~diss\acute{o}} = 24,35~mL$$

[1 punt]

5. respostes a les preguntes (no cal justificació)

5.1	resposta correcta: (c)	[0,5 punts]
5.2	resposta correcta: (d)	[0,5 punts]
5.3	resposta correcta: (b)	[0,5 punts]
5.4	resposta correcta: (c)	[0.5 punts]

Pautes de correcció Química

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)

1. Oxidació del sulfit de potassi

1.1 Estats d'oxidació: Mn en el
$$MnO_4$$
 = +7 [0,2 punts]
S en el SO_3^2 = +4 [0,2 punts]

1.2 Escritura de les semireaccions:
$$SO_3^{2^-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2^-} + 2 H^+ + 2 e$$
 [0,2 punts] $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e \rightarrow Mn^{2^+} + 4 H_2O$ [0,2 punts]

Reacció iònica ajustada:

$$5 SO_3^{2-} + 2 MnO_4^{-} + 6 H^+ + \rightarrow 5 SO_4^{2-} + 2 Mn^{2+} + 3 H_2O [0.2 punts]$$

Reacció molecular ajustada:

$$5 K_2SO_3 + 3 H_2SO_4 + 2 KMnO_4 \rightarrow 6 K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 3 H_2O$$
 [0,4 punts]

1.3 Al llarg de la seva reducció el MnO₄ dóna lloc a Mn²⁺ que posseeix una certa toxicitat ambiental mentre que, en el decurs de la seva reducció, el peròxid d'hidrògen forma aigua:

ambiental mentre que, en el decurs de la seva reduccio, el peroxid d'hidrogen forma algua:
$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e \rightarrow 2 H_2O$$
 [0,3 punts] que és atóxica pel medi ambient [0,3 punts]

2. Fermentació acètica del vi

2.1 Molaritat de l'àcid acètic en el vinagre:

$$\frac{4,286\ g\ \grave{ac}.\ ac\grave{e}tic}{100\ g\ vinagre}\cdot\frac{1,120\ g\ vinagre}{1\ mL\ vinagre}\cdot\frac{1000\ mL\ vinagre}{1\ L\ vinagre}\cdot\frac{1\ mol\ \grave{ac}.\ ac\grave{e}tic}{60,0\ g\ \grave{ac}.\ ac\grave{e}tic}=0,80\ M$$

[0,5 punts]

Càlcul del pH d'una dissolució 0,80 M de HCl.

$$[HCI] = [H_3O^+] = 0.80 \text{ M}$$
 $pH = -Log \ 0.80 = 0.1$ [0.3 punts]

2.2 Volum de vinagre necessari per preparar 100 mL d'una dissolució d'àcid acètic 0,080 M.

$$0,\!100\ L\ diss\'o\ .\frac{0,\!080\ mol\ \grave{a}c.\ ac\grave{e}tic}{1\ L\ diss\'o} \cdot \frac{1\ L\ vinagre}{0,\!800\ mol\ \grave{a}c.\ ac\grave{e}tic} = 0,\!010\ L\ vinagre = 10\ mL\ vinagre$$

Pautes de correcció Química

2.3 Material i procediment per a la preparació de 100 mL d'una dissolució 0,080 M d'àcid acètic a partir del vinagre del problema:

Material: matràs aforat de 100 mL

pipeta aforada (o graduada) de 10 mL

pera d'aspiració (o un altre estri adient) per pipetejar

comptagotes o pipeta Pasteur per enrassar d'una manera precisa

(aquest últim material no és indispensable) [0,4 punts]

Procediment: Pipetejar amb la pipeta i la pera d'aspiració els 10 mL de vinagre i disposar-los

en el matràs aforat de 100 mL

Afegir aigua destil·lada al matràs fins a la marca de volum. Ens podem ajudar, per no passar-nos de la marca, addiccionant al final l'aigua necessària amb

l'ajut d'un comptagotes o d'una pipeta Pasteur.

Tapar el matràs aforat i agitar-lo per tal d'uniformar el contingut.

[0,4 punts]

3. Equilibri de gasos

3.1 mols de cada substància en l'equilibri:

 $\begin{array}{ccc} 2 \text{ HI } (g) &\leftrightarrows & \text{H}_2 \left(g\right) \text{ + } \text{I}_2 \left(g\right) \\ 0.80 & 0 & 0 \end{array}$ reacció: mols a l'inici mols a l'equilibri

0.80 - 2x x x x (0.80 - 2x)/2 x/2 x/2 molaritats

[0,2 punts]

Equació de la constant d'equilibri:

$$1,56.10^{-2} = \frac{x/2 \cdot x/2}{((0,80-2x)/2)^2} = \frac{x^2}{(0,80-2x)^2}$$

[0,2 punts]

que condueix a la següent equació de segon grau: $0.9376 \text{ x}^2 + 4.99 \cdot 10^{-2} \text{ x} - 9.98 \cdot 10^{-3} = 0$ a una única arrel positiva:

$$x = 0.08$$

de manera que els mols de les espècies en equilibri seran:

HI (g) = 0.80 - 0.16 = 0.64 mols

 $H_2(g) = 0.08 \text{ mols}$ $I_2(g) = 0.08 \text{ mols}$

[0,6 punts]

Càlcul de la pressió total en l'equilibri:

En el transcurs de la reacció no es produeix cap variació respecte al nombre de mols totals de gas:

mols totals = mols inicials de IH (g) = 0.80 - 2x + x + x = 0.80

[0,2 punts]

Pautes de correcció Química

D'aquesta manera, la pressió total en l'equilibri serà:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,80.0,08206.(273 + 400)}{2} = 22.1 atm$$

Si el càlcul es fa en pascals, el resultat és: 2,24.106 Pa

[0,4 punts]

Efecte de la presència d'un catalitzador sobre K_c = no té cap efect

 K_c = no té cap efecte K_c tan sols es veu influïda per la temperatura

[0,2 punts]

Efecte de la presència d'un catalitzador sobre la situació d'equilibri = no té cap efecte

s'acceleren les reaccions directa e inversa i l'estat

d'equilibri resta invariable

[0,2 punts]

OPCIÓ A

4A Obtenció del benzè

Estimació de la variació d'entropia:

En el decurs de la reacció hi ha un guany en l'ordre molecular (tres molècules de gas donen lloc a una molècula de líquid, estructuralment més ordenada que les molècules de gas). Per aquesta raó cap esperar una variació d'entropia negativa. [0,4 punt]

Càlcul de la calor bescanviada en la formació de 50 g de benzè:

$$50,0~g~benz\grave{e}~. \frac{1~mol~benz\grave{e}}{78,0~g~benz\grave{e}}~. \frac{-631~kJ}{1~mol~benz\grave{e}} = -404,5~kJ$$

[0,4 punt]

Estructures de Lewis:

Estuctura de l'etí [0,2 punt] Estuctura del benzè [0,2 punt]

Geometries moleculars: etí: molècula lineal amb un angle d'enllaç de 180º [0,3 punt] benzè: molècula hexagonal amb angles d'enllaç de 120º [0,3 punt]

Distàncies d'enllaç:

La distància d'enllaç és més petita a mesura que augmenta l'ordre d'enllaç (o nombre d'enllaços). Així, l'enllaç entre carbonis (triple) de l'etí serà més curt que el present en el benzè, donat que en aquesta molècula l'ordre d'enllaç es situa entre el valor d'un enllaç senzill i d'un doble (ordre 1,5).

[0,2 punt]

Pautes de correcció Química

5A Energies d'ionització:

En general, quan es parla d'energia d'ionització, ens referim a la primera l'energia d'ionització d'un element situat en el seu estat fonamental. D'aquesta manera, la definició preguntada és:

5.1 Energia d'ionització d'un element: És l'energia associada a la següent reacció:

$$M(g) + EI \rightarrow M^{+}(g) + e$$

és a dir: l'energia necessària per arrencar el darrer electró de la configuració fonamental d'un element en fase gasosa i convertir-lo en el seu catió monovalent, també en fase gasosa.

Paraules clau:

energia per arrencar el darrer electró (electró de l'últim nivell energètic) element i catió en fase gasosa

[0,25 punt] [0,25 punt]

- 5.2 L'assignació correcta de les energies d'ionització donades, atès que pels elements d'un mateix grup el seu valor disminueix a mesura que augmenta Z, és: Li (124 kcal/mol), Na (119 kcal/mol) i K (100 kcal/mol)
- 5.3 Excloent les irregularitats característiques dels elements de transició i de doble transició, al llarg d'un període l'energia d'ionització augmenta, atès que augmenta l'electronegativitat dels elements i disminueix el seu radi atòmic (contracció de radi atòmic i darrer electró més atret pel nucli atòmic).

[0,5 punt]

5.4 Si l'element alcalí i alcalinoterri es trobessin en el mateix període l'afirmació seria correcta. Això no obstant i donat que aquesta condició no figura en l'enunciat, podem afirmar sense cap mena de dubte que l'enunciat és fals.

[0,5 punt]

Pautes de correcció Química

OPCIÓ B

4B Equilibri de precipitació

4.1 Càlcul de la solubilitat en aigua:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2.8.10^{-10} = s.s = s^2$$
 d'on solubilitat = s = 1,67.10⁻⁵ M

4.2 Càlcul de la solubilitat en NaCl 10⁻² M

$$K_{ps} = [Ag^{+}][CI^{-}] = 2.8.10^{-10} = s'.(0.01 + s')$$

i com que s´ serà molt més petita que 0,01 M podem fer la següent aproximació: $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2,8.10^{-10} = 0,01.s$ d'on obtenim que s´ = 2,8.10 $^{-8}$ M [0,8 punt] La disminució de la solubilitat d'una sal insoluble en una dissolució que conté una sal amb un ió comú s'anomena "efecte de l'ió comú" [0,2 punt]

4.3 Solubilitat en CaCl₂ 5.10⁻³ M

Donat que la concentració de Cl⁻ aportada pel CaCl₂ és 2 · 0,005 M = 0,01 M, i aquesta concentració és idèntica a la aportada per la de la dissolució 0,01 M de NaCl, hem de deduïr que l'efecte ió comú també idèntic en ambdues situacions.

[0,4 punt]

[0,6 punt]

Els càlculs associats (que no cal fer-los) són:

 $K_{ps} = [Ag^{+}][CI^{-}] = 2.8.10^{-10} = s^{-}.(0.01 + s^{-})$ donat que la concentració de Cl⁻ aportada pel clorur de calci és: 2.0,005 M = 0,01 M

i com que s'' serà molt més petita que 0,01 M podem fer la següent aproximació:

 $K_{ps} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 2.8.10^{-10} = 0.01.s^{-2}$ d'on obtenim que s'' = 2.8.10⁻⁸ M

5.B Respostes a les preguntes (no cal justificació)

5.1	resposta correcta: (c)	[0,5 punts]
5.2	resposta correcta: (b)	[0,5 punts]
5.3	resposta correcta: (c)	[0,5 punts]
5.4	resposta correcta: (c)	[0,5 punts]