



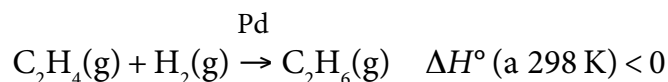
## Proves d'Accés a la Universitat. Curs 2012-2013

### Química

#### Sèrie 4

Responen a les qüestions 1, 2 i 3. Tot seguit, escolliu UNA qüestió entre la 4 i la 5 i UNA qüestió entre la 6 i la 7 i contesteu les dues que heu triat.

1. L'etè, hidrocarbur insaturat anomenat habitualment *etilè*, és un dels compostos químics orgànics produïts en més quantitat al món. La principal aplicació que té és la fabricació del polímer *polietilè*, emprat per a l'elaboració de bosses de plàstic. També es pot transformar en età mitjançant reaccions d'addició d'hidrogen en presència de catalitzadors, com, per exemple, el palladi:



- a) Calculeu l'entalpia estàndard d'aquesta reacció, a 298 K, emprant els valors de la taula següent:

[1 punt]

Enllaç	C—H	C—C	C=C	H—H
Entalpia d'enllaç, en condicions estàndard i a 298 K (en $\text{kJ mol}^{-1}$ )	413	348	614	436

- b) Expliqueu raonadament si la variació d'entropia d'aquesta reacció ( $\Delta S^\circ$ ) és positiva o negativa, i també si la reacció serà espontània a temperatures altes o baixes.

[1 punt]

2. Un estudiant duu a terme l'experiment següent al laboratori, a una temperatura de 20 °C: transfereix a un vas de precipitats, amb l'ajut d'una proveta, 40 mL d'una solució aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , i 160 mL d'una solució aquosa de  $\text{BaCl}_2$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Remena bé la mescla amb una vareta de vidre i observa de seguida l'aparició d'un precipitat de color blanc.

a) Expliqueu raonadament, a partir dels càlculs necessaris, la formació del precipitat.

[1 punt]

b) L'estudiant separa el precipitat blanc de la solució aquosa incolora mitjançant un procés de filtració. Amb la solució aquosa del filtrat omple dos tubs d'assaig fins a la meitat; en un hi afegeix una mica d'una solució aquosa concentrada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i en l'altre, una mica d'aigua destil·lada. Expliqueu raonadament què succeirà a cada tub.

[1 punt]

DADES: Constant de producte de solubilitat del  $\text{BaSO}_4$ , a 20 °C:  $K_s = 1,1 \times 10^{-10}$   
Considereu additius els volums de les solucions aquoses.

3. El magnesi és un element metàl·lic que forma part de molts aliatges, però no es troba pur a la naturalesa. Es pot obtenir a partir d'alguna de les seves sals emprant una cèl·lula electrolítica.

a) Escriviu les semireaccions que es produeixen en cada elèctrode, i la reacció global, quan es duu a terme l'electròlisi de clorur de magnesi fos, i indiqueu el nom i la polaritat dels elèctrodes.

[1 punt]

b) Justifiqueu per què cal fer el procés d'obtenció de magnesi en una cèl·lula electrolítica i no en una cèl·lula galvànica (pila). Si per la cèl·lula electrolítica de clorur de magnesi fos hi circula una intensitat de corrent de 5,0 A, quantes hores han de transcórrer per aconseguir 100 g de magnesi?

[1 punt]

DADES: Massa atòmica relativa:  $\text{Mg} = 24,3$   
Constant de Faraday:  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$   
Potencial estàndard de reducció, a 298 K:  
 $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,38 \text{ V}$

4. El sulfumant és un producte comercial que conté HCl i que s'utilitza per a la neteja i desinfecció de vàters. Per a determinar el contingut de HCl d'un sulfumant comercial es pot dur a terme una valoració àcid-base emprant hidròxid de sodi com a reactiu valorant.



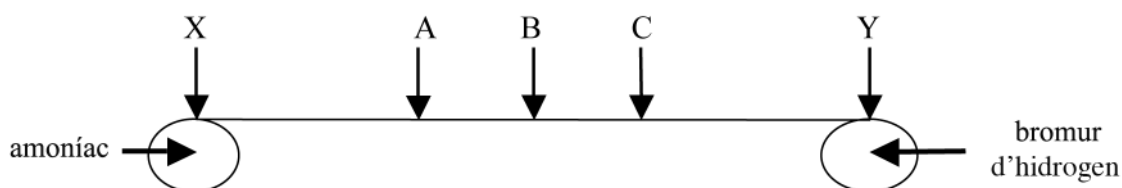
- a) Disposem d'una solució d'hidròxid de sodi 2,000 M. Quin volum d'aquesta solució ens cal per a preparar 250,0 mL d'una solució d'hidròxid de sodi 0,400 M? Indiqueu el material necessari per a preparar aquesta solució al laboratori.

[1 punt]

- b) Expliqueu el procediment experimental per a dur a terme la valoració de 5,0 mL de la mostra de sulfumant amb la solució d'hidròxid de sodi 0,400 M, i indiqueu el material i els reactius que utilitzaríeu.

[1 punt]

5. Els gasos amoníac i bromur d'hidrogen es difonen en un tub estret, en sentits oposats, i surten dels punts X i Y en el mateix instant. Quan es troben, formen bromur d'amoní,  $\text{NH}_4\text{Br}$ .



- a) Expliqueu raonadament si el bromur d'amoní es formarà en el punt A, B o C de la figura.

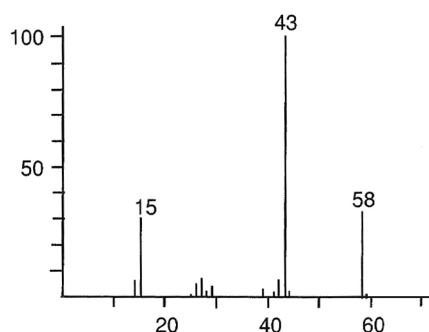
[1 punt]

- b) L'amoníac gasós té una densitat de  $769,6 \text{ g m}^{-3}$  a 1,0 bar i a 273 K. Calculeu-ne la densitat en aquestes condicions de pressió i temperatura si es comportés com un gas ideal, i justifiqueu-ne la diferència a partir del model cineticomolecular dels gasos.

[1 punt]

DADES: Masses atòmiques relatives:  $\text{H} = 1,0$ ;  $\text{N} = 14,0$ ;  $\text{Br} = 79,9$   
Constant dels gasos ideals:  $R = 8,31 \times 10^{-2} \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

6. La producció de la propanona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , anomenada habitualment *acetona*, és un indicador de creixement econòmic pel gran ús que se'n fa en la indústria de plàstics, fibres i medicaments, entre altres productes. Per a comprovar la puresa de l'acetona produïda es poden emprar tècniques com l'espectrometria de masses o l'espectrofotometria d'infraroig. En la figura es mostra l'espectre de masses de l'acetona:



- a) Indiqueu quina magnitud es representa en l'eix d'abscisses de l'espectre de masses. Interpreteu la informació de l'espectre indicant a què poden ser deguts els pics que s'obtenen en els valors 15, 43 i 58.

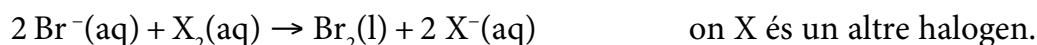
[1 punt]

- b) Quines magnituds es representen en els dos eixos d'un espectre infraroig? Quina informació útil ens proporcionaria l'espectre infraroig d'una mostra d'acetona per comprovar si està o no impurificada amb 2-propanol?

[1 punt]

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

7. El brom s'utilitza en la producció de colorants, desinfectants i insecticides. Una font important per a obtenir-lo és l'aigua de mar, on s'hi troba en forma de bromur. L'obtenció de brom a partir de l'aigua de mar es duu a terme industrialment mitjançant una reacció del tipus:



- a) Expliqueu raonadament quin o quins halògens poden fer que la reacció anterior sigui espontània, i calculeu la variació d'energia lliure estàndard, a 298 K, d'una d'aquestes reaccions.

[1 punt]

- b) A partir de la configuració electrònica dels àtoms o ions, i utilitzant el model atòmic de càrregues elèctriques, compareu el radi atòmic dels elements Cl i Br, així com el radi de les espècies químiques Br i  $\text{Br}^-$ .

[1 punt]

DADES: Potencial estàndard de reducció, a 298 K:

$$E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,87 \text{ V}; E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}; E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$$

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

$$\text{Nombres atòmics (Z): } Z(\text{Cl}) = 17; Z(\text{Br}) = 35$$





## Proves d'Accés a la Universitat. Curs 2012-2013

### Química

#### Sèrie 3

Responen a les qüestions 1, 2 i 3. Tot seguit, escolliu UNA qüestió entre la 4 i la 5 i UNA qüestió entre la 6 i la 7 i contesteu les dues que heu triat.

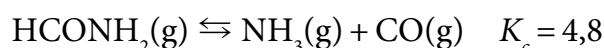
1. La calç viva,  $\text{CaO}$ , s'utilitza en el tractament d'aigües i en l'eliminació del diòxid de sofre dels gasos de les xemeneies de les centrals tèrmiques, mentre que la calç morta o apagada,  $\text{Ca(OH)}_2$ , s'usa juntament amb sorra i aigua en els morters emprats en la construcció per a unir maons. Si posem aigua en contacte amb la calç viva, aquesta s'hidrata i origina la calç apagada. Observeu la taula següent i responen a les qüestions:

*Dades termodinàmiques, a 298 K*

Substància	$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G_f^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
$\text{CaO(s)}$	-635,1	-604,0
$\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$	-985,8	-898,5
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-285,8	-237,1

- a) Escriviu la reacció de transformació de la calç viva en calç apagada i expliqueu raonadament si la reacció absorbeix o desprèn calor, en condicions estàndard i a 298 K, quan es duu a terme a pressió constant.  
[1 punt]
- b) Expliqueu raonadament si la reacció de transformació de la calç viva en calç apagada és espontània, en condicions estàndard i a 298 K.  
[1 punt]

2. La formamida,  $\text{HCONH}_2$ , és un compost orgànic de gran importància en l'obtenció de fàrmacs i fertilitzants. A altes temperatures, la formamida es dissocia en amoníac i monòxid de carboni, d'acord amb l'equilibri següent:



En un recipient industrial de 200 L, en el qual prèviament s'ha fet el buit i s'ha mantingut una temperatura de 400 K, s'afegeix formamida fins que la pressió inicial a l'interior és d'1,64 atm.

- a) Calculeu la concentració de formamida que conté el recipient una vegada s'ha assolit l'equilibri, expressada en  $\text{mol L}^{-1}$ .

[1 punt]

- b) Expliqueu raonadament com variarà la concentració de formamida si a la mescla en equilibri s'hi afegeix una mica d'amoníac. I si augmentem el volum del recipient?

[1 punt]

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

3. Un dels problemes principals de les cafeteres són els dipòsits de calç que s'hi generen perquè les espatllen i alteren el gust del cafè. Per aquest motiu és convenient descalcificar-les periòdicament i es recomana utilitzar descalcificadors a base d'àcid làctic, el qual, a més de ser eficaç contra la calç, és biodegradable i no corrosiu per a les peces metàl·liques de la cafetera. L'etiqueta de l'ampolla d'un descalcificador comercial líquid diu que conté un 45 % en massa d'àcid làctic. Per a determinar la concentració exacta d'aquest àcid es vol fer una volumetria àcid-base al laboratori.



- a) Atès que el descalcificador comercial és massa concentrat per a valorar-lo directament, decidim diluir-lo deu vegades amb aigua destil·lada, de manera que la concentració d'àcid làctic en la solució diluïda serà del 4,5 % en massa. Per fer-ho, disposem dels lots de material de vidre següents:

Lot A	pipeta aforada de 5 mL proveta de 50 mL
Lot B	pipeta aforada de 10 mL matràs aforat de 1 000 mL
Lot C	pipeta aforada de 10 mL matràs aforat de 100 mL
Lot D	proveta de 10 mL matràs aforat de 100 mL

Expliqueu raonadament quin dels quatre lots permetrà fer la dilució amb més precisió, i justifiqueu l'eliminació dels altres tres.

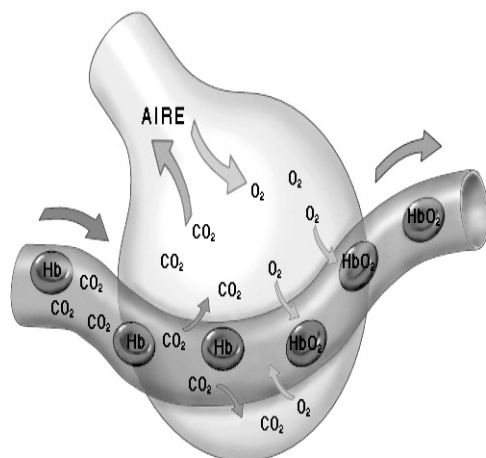
[1 punt]

- b) Expliqueu el procediment experimental que seguiríeu al laboratori per dur a terme la valoració de 5,00 mL de la solució diluïda del descalcificador amb una solució de  $\text{NaOH}$  0,200 M, i indiqueu el material i els reactius que utilitzaríeu.

[1 punt]

DADES: Fórmula química de l'àcid làctic:  $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$

4. En la diagnosi de malalties respiratòries s'utilitza com a prova la difusió pulmonar de monòxid de carboni ( $DL_{CO}$ ), que permet avaluar el procés de transferència d'oxigen des dels pulmons (alvèols) fins a la unió amb l'hemoglobina continguda en els glòbuls vermells de la sang.

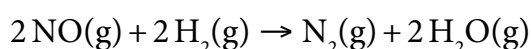


- a) En què consisteix la *difusió gasosa*? Quina relació hi ha entre la velocitat de difusió de l'oxigen i la del monòxid de carboni?  
[1 punt]
- b) El volum molar del CO és  $22,40 \text{ L mol}^{-1}$  i el del  $\text{CO}_2$  és  $22,26 \text{ L mol}^{-1}$ , a  $0^\circ\text{C}$  i  $1,0 \text{ atm}$ . Determineu el volum molar d'un gas ideal en aquestes condicions i justifiqueu el possible desviament del comportament ideal dels dos gasos a partir de la teoria cinètica-molecular dels gasos.

[1 punt]

DADES: Constant dels gasos ideals:  $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
Masses atòmiques relatives:  $C = 12,0$ ;  $O = 16,0$

5. El monòxid de nitrogen es pot reduir a nitrogen segons la reacció següent:



Es va dissenyar un conjunt d'experiències, a  $904^\circ\text{C}$ , que va permetre determinar que la reacció és d'ordre 2 respecte al monòxid de nitrogen, que és d'ordre 1 respecte a l'hidrogen, i que el valor de la constant de velocitat és  $6,32 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ . En un reactor de volum fix introduïm la mateixa quantitat, en mols, de monòxid de nitrogen i d'hidrogen, i escalfem la mescla a  $904^\circ\text{C}$  perquè comenci la reacció.

- a) Calculeu la concentració d'hidrogen en el reactor quan la concentració de monòxid de nitrogen és  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Quina és la velocitat de la reacció en aquest instant?  
[1 punt]
- b) Com es veu afectada la velocitat de la reacció si introduïm un catalitzador en el reactor? I si augmentem la temperatura? Expliqueu raonadament les respostes a partir d'un model cinètic.

[1 punt]

6. La presència de ferro és un dels problemes que més sovint han d'afrontar els professionals de tractament d'aigües. Aquest element pot afectar el sabor de l'aigua, produir taques als sanitaris i a la roba blanca o formar dipòsits en les xarxes de distribució.

a) Les guies de qualitat de l'Organització Mundial de la Salut recomanen que les aigües destinades al consum humà no sobrepassin els  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro. Si suposem que aquesta concentració és tota de  $\text{Fe}^{2+}$ , quin pH tindrà l'aigua quan comenci la precipitació de l'hidròxid de ferro(II)?

[1 punt]

b) En un vas de precipitats tenim una mica d'hidròxid de ferro(II) sòlid en contacte amb una solució aquosa saturada d'aquest hidròxid. Una manera de solubilitzar el sòlid és afegir-hi aigua destil·lada. Expliqueu dues altres maneres de solubilitzar-lo.

[1 punt]

DADES: Producte de solubilitat de l'hidròxid de ferro(II), a  $25^\circ\text{C}$ :  $K_s = 4,1 \times 10^{-15}$

Constant d'ionització de l'aigua, a  $25^\circ\text{C}$ :  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Massa atòmica relativa:  $\text{Fe} = 55,85$

7. Volem separar la plata d'un aliatge format per plata i estany. Per a aconseguir-ho, podem escollir entre afegir a l'aliatge una solució aquosa d'àcid sulfúric 1 M o una d'àcid nítric 1 M, i, posteriorment, obtenir la plata sòlida per filtració.

a) Justifiqueu, des d'un punt de vista electroquímic, si escolliríeu afegir àcid sulfúric o àcid nítric.

[1 punt]

b) Escriviu la reacció de l'àcid nítric en aigua, segons el model àcid-base de Brønsted-Lowry. Si tenim una solució d'àcid nítric i una altra d'àcid sulfúric de la mateixa concentració molar, quina de les dues solucions té un pH més alt? Expliqueu-ho raonadament.

[1 punt]

DADES: Potencial estàndard de reducció, a  $298 \text{ K}$ :

$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = +0,17 \text{ V}$ ;

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$



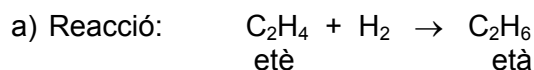


**SÈRIE 4**

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7.

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

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

**Pregunta 1**

L'entalpia estàndard d'aquesta reacció es pot calcular a partir de les entalpies dels enllaços trencats (reactius) menys les entalpies dels enllaços formats (productes):

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

En els reactius cal trencar:

1 enllaç C=C  
4 enllaços C-H  
1 enllaç H-H

En els productes cal formar:

1 enllaç C-C  
6 enllaços C-H

[0,4 p]

$$\Delta H^\circ = [(4 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C=C}} + 1 E_{\text{H-H}})] - [(6 E_{\text{C-H}}) + (1 E_{\text{C-C}})]$$

$$\Delta H^\circ = [(4 \times 413) + (1 \times 614) + (1 \times 436)] - [(6 \times 413) + (1 \times 348)] = -124 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ó } -124 \text{ kJ}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

**Pregunta 1**

- b) El signe de la **variació d'entropia serà negativa**, ja que el desordre en els productes és inferior al dels reactius, degut a que el nombre de molècules de gas és menor en els productes (1 molècula) que en els reactius (2 molècules).

$\uparrow$  molècules de gasos  $\Rightarrow \uparrow$  desordre  $\Rightarrow S^\circ \uparrow$

$S^\circ(\text{productes}) < S^\circ(\text{reactius})$

$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{productes}) - S^\circ(\text{reactius}) < 0$

$$\Delta S^\circ < 0$$

[0,5 p]

Per determinar l'espontaneïtat d'una reacció, a p i T constant, es mesura la variació d'energia lliure ( $\Delta G^\circ$ ), que es calcula:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [0,2 \text{ p}]$$

Si  $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  **reacció espontània** [0,1 p]

En la reacció d'hidrogenació de l'etè per formar età tenim:

$$\Delta H^\circ < 0$$

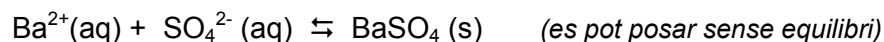
$$\Delta S^\circ < 0$$

En l'equació  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ , el primer terme ( $\Delta H^\circ$ ) és negatiu i el segon ( $-T\Delta S^\circ$ ) és positiu, ja que la temperatura en Kelvin sempre és positiva. Perquè la variació d'energia lliure sigui negativa (**reacció espontània**) cal que el segon terme sigui petit i, per tant, la **temperatura ha de ser baixa**.

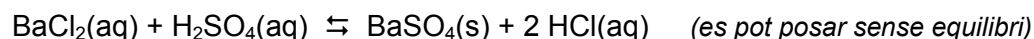
[0,2 p]

## Pregunta 2

- a) Reacció de precipitació del  $\text{BaSO}_4$  (opcionalment la reacció de solubilitat del  $\text{BaSO}_4$ ):



ó



El producte de solubilitat del sulfat de bari es pot escriure com:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad [0,2 \text{ p}]$$

Perquè una sal precipiti cal que el valor  $Q$  (amb les concentracions inicials) sigui superior a la  $K_{\text{ps}}$ :

$$Q > K_{\text{ps}} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Calculem les concentracions inicials en barrejar les dues solucions, tenint en compte que per cada mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tenim un mol de  $\text{SO}_4^{2-}$ , i per cada mol de  $\text{BaCl}_2$  tenim un mol de  $\text{Ba}^{2+}$ . Suposem els volums additius.

$$[\text{Ba}^{2+}] = (160 \text{ mL} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mols/L}) / (160 + 40) \text{ mL} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (40 \text{ mL} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mols/L}) / (160 + 40) \text{ mL} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_0 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_0 = (4 \cdot 10^{-3}) \cdot (2 \cdot 10^{-4}) = 8,0 \cdot 10^{-7} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$Q > K_{\text{ps}} \Rightarrow \text{Per tant, es formarà precipitat de sulfat de bari} \quad [0,2 \text{ p}]$$

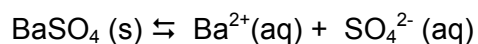
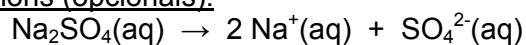
## Pregunta 2

b) Separem, per filtració, i obtenim:

- un sòlid blanc: sulfat de bari, i
- un líquid incolor: solució aquosa saturada de sulfat de bari.

Si a la solució aquosa saturada de sulfat de bari li afegim una mica d'una solució aquosa concentrada de sulfat de sodi ens **apareixerà un precipitat blanc de sulfat de bari**, ja que estem afegint ions sulfat que desplacen la reacció de l'equilibri de solubilitat del BaSO<sub>4</sub> cap a la esquerra, és a dir cap a la formació del sòlid (per efecte de l'ió comú):

Reaccions (opcionals):



[0,6 p]

Si a la solució aquosa saturada de sulfat de bari li afegim una mica d'aigua destil·lada estem diluint la concentració de tots els ions; la solució deixarà d'estar saturada i **no ens apareixerà cap precipitat**.

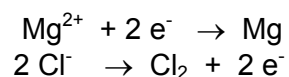
[0,4 p]

## Pregunta 3

a) **Formulació:**  $\text{MgCl}_2$  (clorur de magnesi) **[– 0,5 p si no formula bé]**

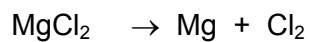
- *No és obligatori formular el clorur de magnesi però si es formula malament es penalitza 0,5 p.*

Semireaccions en l'electròlisi de  $\text{MgCl}_2$  fos:



**[0,4 p]**

Reacció global del procés: sumem les dues semireaccions



( també és correcte:  $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$  )

**[0,2 p]**

Nom i polaritat:

Càtode: polaritat negativa (-)

Ànode: polaritat positiva (+)

**[0,4 p]**

## Pregunta 3

- b) El procés d'obtenció de magnesi cal fer-ho en una cel·la electrolítica i no en una cel·la galvànica (pila) perquè la reacció redox no és espontània. [0,2 p]

**Justificació:****[0,2 p]**Raonament 1

El potencial de la substància que s'ha de reduir és més petit que la substància que s'ha d'oxidar:  $E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) < E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$

Raonament 2

Calculem el potencial de pila de la reacció redox que volem fer: si surt negatiu NO es pot dur a terme en una pila (i sí en una cel·la electrolítica).

$$E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) - E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$E = (-2,38) - (+1,36) \Rightarrow E < 0 \Rightarrow \text{reacció redox no espontània}$$

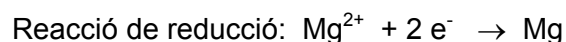
Dades per calcular el temps del procés electrolític:

$$I = 5 \text{ A} = 5 \text{ C / s}$$

$$m(\text{Mg}) = 100 \text{ g}$$

$$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g / mol}$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C / mol}$$



$$100 \text{ g Mg} \times (1 \text{ mol Mg} / 24,3 \text{ g Mg}) \times (2 \text{ mols e}^- / 1 \text{ mol Mg}) \times$$

$$\times (9,65 \cdot 10^4 \text{ C} / 1 \text{ mol e}^-) \times (1 \text{ s} / 5 \text{ C}) \times (1 \text{ h} / 3600 \text{ s}) = 44,1 \text{ h}$$

**Necessitem 44,1 hores per aconseguir 100 g de Mg**

**[0,6 p]**

- *Es correcte si enlloc de plantejar el factor de conversió tot seguit, l'alumne fa els càlculs parcials (mols de Mg, mols d'electrons, coulombs) per obtenir finalment el temps en hores. Cal valorar els càlculs parcials fets.*

**Pregunta 4**

a) **Formulació: NaOH** (hidròxid de sodi) **[– 0,5 p si no formula bé]**

- *No és obligatori formular l'hidròxid de sodi, però si es formula malament es penalitzarà amb 0,5 p.*

Càlcul de la dilució:

$$250 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH diluïda} \times (0,400 \text{ mols NaOH} / 1 \text{ L NaOH diluïda}) \times \\ \times (1 \text{ L NaOH inicial} / 2,000 \text{ mol NaOH}) = 0,050 \text{ L NaOH inicial} = 50 \text{ mL NaOH}$$

**Ens cal agafar 50 mL de la solució 2,000 M** **[0,5 p]**

- *Es correcte si el càlcul el fan amb la fórmula:  $V_i C_i = V_f C_f$   
 $V_i \times 2,000 = 250 \times 0,400 \quad V_i = 50 \text{ mL}$*
- *Es correcte si calculen que cal diluir 5 vegades ( $2,000 / 0,400 = 5$ ), i calculen el volum com:  $250/5 = 50 \text{ mL}$*

**Material**

- pipeta aforada de 50 mL (amb pera) **[0,3 p]**
- matràs aforat de 250 mL **[0,2 p]**

## Pregunta 4

b) **Material i reactius** per a dur a terme la valoració.

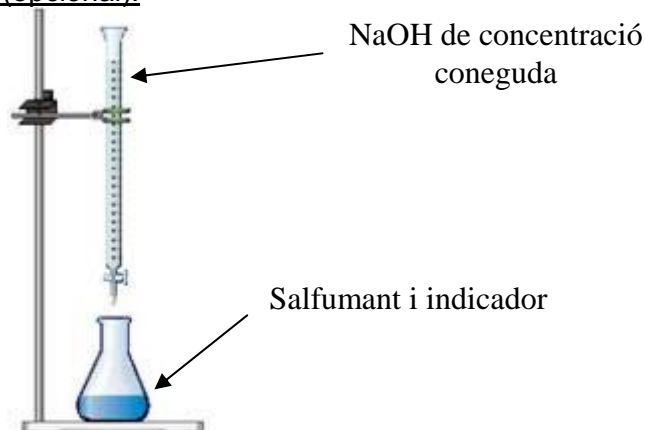
[0,4 p]

- ✓ Bureta amb un peu i pinça per subjectar-la.
- ✓ Pipeta aforada amb pera d'aspiració (de 5 mL)
- ✓ Erlenmeyer
- ✓ Solució aquosa de NaOH 0,400M
- ✓ Indicador àcid-base
- ✓ Salfumant (mostra a valorar)

**Procediment** per a dur a terme la valoració.

[0,6 p]

- ✓ S'omple la bureta amb la solució aquosa de NaOH 0,400 M, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
- ✓ S'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
- ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 5 mL de salfumant i els transvasem a l'ermenmeyer. *Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'ermenmeyer.*
- ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'ermenmeyer.
- ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant contínuament l'ermenmeyer, fins observar un canvi de color de la solució (per exemple d'incolore a rosat, si emprem fenolftaleïna).
- ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH.

Dibuix (opcional):



## Pregunta 5

## a) Formulació:

NH<sub>3</sub> (amoníac)

[– 0,5 p si no formulen bé]

HBr (bromur d'hidrogen)

[– 0,5 p si no formulen bé]

- *Les fórmules són necessàries per a calcular les masses moleculars.*

La llei de Graham sobre la difusió dels gasos ideals ens diu que el quocient de les velocitats de difusió de dos gasos, a la mateixa pressió i temperatura, estan en relació inversa a l'arrel quadrada de les seves masses moleculars.

Matemàticament:  $v_1 / v_2 = (M_2 / M_1)^{1/2}$

on  $v_1$  i  $v_2$  són les velocitats de difusió dels gasos 1 i 2

$M_1$  i  $M_2$  les masses moleculars dels gasos 1 i 2

[0,4 p]

- *Per tenir la màxima puntuació (0,4 p) en aquest apartat, n'hi ha prou explicant correctament la relació entre les velocitats de difusió i la massa molecular dels gasos o escrivint la relació matemàtica entre les dues variables.*

En el cas de la figura:

$M_{\text{amoníac}} = 17,0 \text{ g/mol}$

$M_{\text{HBr}} = 80,9 \text{ g/mol}$

- *Si una de les dues fórmules químiques és incorrecte, cal acceptar la massa molecular que surti d'aquesta fórmula*

Per tant, segons la llei de Graham:

$$v_{\text{amoníac}} / v_{\text{HBr}} = (M_{\text{HBr}} / M_{\text{amoníac}})^{1/2} \Rightarrow v_{\text{amoníac}} / v_{\text{HBr}} = (80,9 / 17,0)^{1/2}$$

$$v_{\text{amoníac}} / v_{\text{HBr}} = 2,18 \Rightarrow \text{El gas amoníac té la velocitat de difusió més alta}$$

[0,3p]

- **No és necessari fer el càlcul matemàtic.** *N'hi ha prou si es raona que a menys massa molecular més velocitat de difusió d'un gas (segons la llei de Graham). La massa molecular del NH<sub>3</sub> és més petita que la del HBr, per tant la seva velocitat de difusió és més gran.*

La velocitat de difusió de l'amoníac gasós és més alta que la velocitat de difusió del bromur d'hidrogen gasós. Això permet concloure que quan es trobin en el tub, **l'amoníac haurà recorregut una distància més gran que no el HBr**, és a dir, **es trobaran per formar bromur d'amoni en el punt C** (més aprop del punt Y que del punt X).

[0,3 p]

**Pregunta 5**

- b) Calculem la densitat de l'amoniac, a 1 bar i 273 K, suposant que es comporti com un gas ideal:

Equació:  $pV = nRT \Rightarrow pM = dRT$  on  $d$  és la densitat del gas **[0,2 p]**

$$d = pM / RT$$

$$d = [(1 \text{ bar}) \times (17,0 \text{ g} / \text{mol})] / [(8,31 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 \text{ K})]$$

$$d = 0,7494 \text{ g} / \text{L} \quad (\text{ó } 0,7494 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (\text{gas ideal}) \quad \mathbf{[0,2 p]}$$

Per a comparar cal transformem les unitats de la densitat:

$$d = 0,7494 \text{ g} / \text{L} \times (1 \text{ L} / 1 \text{ dm}^3) \times (1000 \text{ dm}^3 / 1 \text{ m}^3)$$

$$d = 749,4 \text{ g} / \text{m}^3 \quad (\text{ó } 749,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (\text{gas ideal})$$

Ara comparem les dues densitats:

la densitat real del  $\text{NH}_3$  gasós ( $769,6 \text{ g m}^{-3}$ ) és més gran que la que tindria si es comportés com un gas ideal ( $749,4 \text{ g m}^{-3}$ ). **[0,2 p]**

El model cinètic - molecular dels gasos ideals suposa que les molècules són puntuals (volum zero) i que no hi ha interaccions entre molècules. La desviació dels gasos reals del comportament ideal és degut a que no es pot negligir totalment ni el volum ocupat per les seves molècules ni les interaccions entre elles.

- Les molècules d'amoniac ocupen un volum "no negligible", especialment si el volum del recipient és petit.
- Les interaccions entre les molècules d'amoniac fan que la pressió total en el recipient sigui més alta

**[0,4 p]**

**Pregunta 6**

- a) Eix abscisses d'un espectre de masses: **relació massa / càrrega ( $m/z$ )**. [0,4 p]

Els pics d'un espectre de masses s'interpreten en base a la formació de fragments de la molècula, normalment amb càrrega positiva unitària (+1). Si tenim en compte la fórmula de la molècula,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , i les masses de cada àtom, la massa dels següents fragments es correspon als pics observats a l'espectre de masses:

**Pic  $m/z = 58 \Rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3^+$**

**Pic  $m/z = 43 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+$**

**Pic  $m/z = 15 \Rightarrow \text{CH}_3^+$**

[0,6 p]

- b) En un espectre infraroig (IR) es representa:

**Abscisses: Longitud d'ona (o freqüència, o nombre d'ona)**

**Ordenades: Absorbància (o transmissió)**

[0,4 p]

En un espectre IR d'una substància observem una sèrie de pics que estan relacionats amb els diferents tipus d'enllaç que hi ha entre els àtoms de la molècula (vibració). Ens dona, per tant, informació dels grups funcionals de la substància.

[0,2 p]

Si féssim un espectre IR d'una mostra d'**acetona pura**, ens hauria d'aparèixer un pic en una zona de longitud d'ona característica del grup carbonil (enllaç doble carboni i oxigen,  $\text{C=O}$ ).

Si la **mostra d'acetona està impurificada** amb algun alcohol, per exemple el 2-propanol, en l'espectre IR observariem, a més del pic del grup carbonil ( $\text{C=O}$ ), un altre pic a la zona de longitud d'ona característica d'un grup hidroxil (enllaç senzill oxigen i hidrogen,  $\text{O-H}$ ).

[0,4 p]

## Pregunta 7

a) Reacció:  $2 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{X}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{X}^-(\text{aq})$  on X és un altre halogen.

Es tracta d'una reacció redox espontània: l'ió bromur ( $\text{Br}^-$ ) s'oxida a brom ( $\text{Br}_2$ ) i l'altra halogen ( $\text{X}_2$ ) es redueix a ió  $\text{X}^-$ . [0,2 p]

**Raonament** perquè la reacció sigui espontània:

[0,4 p]

Raonament 1

El potencial de reducció del parell redox que es redueix ha de ser més alt que el potencial de reducció del parell que s'oxida. Es a dir:

$$E(\text{X}_2 / \text{X}^-) > E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) \quad \text{on } E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = +1,07$$

**Això ho compleixen el fluor i el clor ( $\text{F}_2$  i  $\text{Cl}_2$ ).**

Raonament 2

Perquè la reacció sigui espontània, el potencial de la pila que produís aquesta reacció hauria de ser positiu. Es a dir:

$$E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{X}_2 / \text{X}^-) - E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$$

$$\text{Fluor: } E = (+2,87) - (+1,07) \Rightarrow E > 0$$

$$\text{Clor: } E = (+1,36) - (+1,07) \Rightarrow E > 0$$

$$\text{Iode: } E = (+0,54) - (+1,07) \Rightarrow E < 0$$

**Per tant, només el fluor i el clor podem oxidar al bromur.**

Relació entre l'energia lliure i el potencial:  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$

[0,2 p]

**Càlcul de la variació d'energia lliure estàndard D'UNA DE LES REACCIONS:**

[0,2 p]

- Per la reacció amb fluor:  $E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{F}_2 / \text{F}^-) - E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$

$$E = (+2,87) - (+1,07) = \mathbf{1,80V}$$

Electrons intercanviats:  $n = 2$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -2 \times (9,65 \cdot 10^4) \times (1,80)$$

$$\Delta G^\circ = -\mathbf{347400 \text{ J}} \quad (\text{ó } -\mathbf{347,4 \text{ kJ}})$$

- Per la reacció amb clor:  $E = E_{\text{CATODE}} - E_{\text{ANODE}} = E(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) - E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$

$$E = (+1,36) - (+1,07) = \mathbf{0,29 \text{ V}}$$

Electrons intercanviats:  $n = 2$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -2 \times (9,65 \cdot 10^4) \times (0,29)$$

$$\Delta G^\circ = -\mathbf{55970 \text{ J}} \quad (\text{ó } -\mathbf{55,97 \text{ kJ}})$$

## Pregunta 7

- b) Si fem les configuracions electròniques dels elements Cl i Br:

**Cl:**  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

**Br:**  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$

[0,2 p]

**El brom (Br) té un radi atòmic més gran que el clor (Cl)**, ja que són dos elements que tenen l'electró més extern en el mateix tipus d'orbital (p), però el brom té aquest electró més extern en una capa més llunyana del nucli ( $n=4$ ) que el clor ( $n=3$ ).

[0,3 p]

Per comparar el radi del Br i  $Br^-$  fem el recompte de protons i electrons (obligatori) i les configuracions electròniques (opcional) del Br i el seu anió  $Br^-$ , tenim:

**Br (35 protons, 35 electrons):**  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$

**$Br^-$  (35 protons, 36 electrons):**  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6$

Quan l'àtom de brom, Br, agafa un electró es forma l'ió negatiu,  $Br^-$ , amb igual nombre de protons però un electró més.

[0,1 p]

En aquest anió la càrrega nuclear és constant, però la càrrega nuclear efectiva és més petita degut a l'electró addicional. Per tant, la força d'atracció del nucli sobre els electrons és menor i les repulsions entre ells augmenten (Llei de Coulomb). Això fa que els electrons es separin i la mida en l'ió  $Br^-$  augmenti:

**radi  $Br^-$  > radi Br**

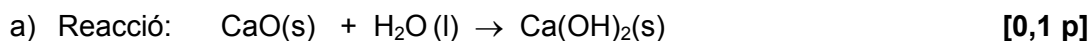
[0,4 p]

**SÈRIE 3**

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7.

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

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

**Pregunta 1**

Calculem la entalpia de la reacció en funció de les entalpies de formació.

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

$$\Delta H^\circ (\text{reacció}) = [\Delta H^\circ_f(\text{Ca(OH)}_2)] - [\Delta H^\circ_f(\text{CaO}) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta H^\circ (\text{reacció}) = [-985,8] - [(-635,1) + (-285,8)] = -64,9 \text{ kJ} \quad [0,2 \text{ p}]$$

A pressió constant:  $\Delta H^\circ (\text{reacció}) = \text{calor}$  [0,2 p]

La reacció és exotèrmica donat que l'entalpia és negativa.  
La reacció desprèn calor. [0,3 p]

**Pregunta 1**

b) L'espontaneïtat, a p i T constant, depèn de l'energia lliure de la reacció,  $\Delta G^\circ$ .

Si  $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  la reacció és espontània [0,3 p]

Calculem la variació d'energia lliure de la reacció, a partir de les energies lliures de formació de cada compost:

$$\Delta G^\circ (\text{reacció}) = (\sum n_p \Delta G^\circ_{f, \text{productes}}) - \sum n_r \Delta G^\circ_{f, \text{reactius}}$$

$$\Delta G^\circ (\text{reacció}) = [1 \times \Delta G^\circ_f(\text{Ca(OH)}_2)] - [1 \times \Delta G^\circ_f(\text{CaO}) + 1 \times \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] \quad [0,4 \text{ p}]$$

$$\Delta G^\circ (\text{reacció}) = [-898,5] - [-604,0 + (-237,1)] = -57,4 \text{ kJ}$$

$-57,4 \text{ kJ} < 0 \Rightarrow$  reacció espontània [0,3 p]

## Pregunta 2

a) Dades inicials:

$$V = 200 \text{ L}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

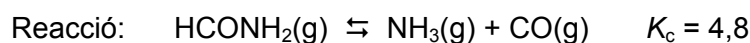
$$P = 1,64 \text{ atm (només amb formamida gasosa)}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L / K mol}$$

Calculem els mols de formamida, a partir de l'equació dels gasos ideals:

$$pV = n R T \Rightarrow n = p V / R T \Rightarrow n = (1,64 \times 200) / (0,082 \times 400)$$

$$n = 10,0 \text{ mols de formamida} \quad [0,2 \text{ p}]$$



Inicial	10	--	--
Equilibri	$10 - x$	$x$	$x$

Expressió de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{NH}_3] [\text{CO}] / [\text{HCONH}_2] \quad [0,2 \text{ p}]$$

Substituint les dades en equilibri ( $V = 200 \text{ L}$ ):

$$K_c = 4,8 = (x/200) \cdot (x/200) / (10 - x / 200)$$

$$4,8 = (x^2) / [200 (10 - x)]$$

$$x^2 + 960 x - 9600 = 0$$

Resolent l'equació de segon grau (i agafant només la solució positiva):

$$x = 9,9 \text{ mols de formamida que reaccionen} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Per trobar la concentració de formamida en equilibri:

$$[\text{HCONH}_2] = (10 - x) / V = (10 - 9,9) / 200$$

$$[\text{HCONH}_2] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,3 \text{ p}]$$

## Pregunta 2

b) Variable: quantitat d'amoníac

Si a la mescla en equilibri li afegim una mica d'amoníac, la reacció es desplaçarà cap a l'esquerra (formació de reactius, formamida) per retornar a un nou estat d'equilibri. Degut a que el volum és fix, **augmentarà la concentració de formamida**.

Justificació:  $K_c = [\text{NH}_3] [\text{CO}] / [\text{NCONH}_2]$

Si augmenta la concentració de  $\text{NH}_3$  ja no es compliria la constant d'equilibri ( $Q > K_c$ ).

Això vol dir que la reacció es desplaçarà cap a l'esquerra (reactius). Cal que la concentració de  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}$  disminueixin i la concentració de  $\text{HCONH}_2$  augmenti perquè els nous valors de concentració compleixin la  $K_c$ .

[0,5 p]

Variable: volum del recipient

Si augmentem el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior.

Una disminució de la pressió fa que la reacció es desplaci cap a on hi ha més mols de gasos.

Mols de gasos (productes) =  $1 + 1 = 2$

Mols de gasos (reactius) ) 1

La reacció es desplaçarà a la dreta (productes), disminuint els mols de formamida.

Tenim:  $[\text{HCONH}_2] = \text{mols formamida} / \text{volum del recipient}$

Els mols de formamida han disminuït i el volum ha augmentat, per tant **la concentració de formamida disminueix**.

[0,5 p]



**Pregunta 3**

- a) Volem diluir 10 vegades el descalcificador (passar d'una concentració del 45 % al 4,5 % en massa), i fer-ho amb la màxima precisió:

**Cal escollir el lot C**, que ens permet agafar la solució concentrada amb pipeta (10 mL) i lliurar-la a una matràs aforat (100 mL). La dilució que fem és de és de 10 vegades (100 mL / 10 mL).

**[0,4 p]**

El volum que agafem del descalcificador al 45% s'ha de fer amb pipeta.  
**Descartem el lot D:** la proveta de 10 mL té poca precisió.

**[0,2 p]**

El volum que agafem del descalcificador al 45% s'ha de lliurar a un matràs aforat.  
**Descartem el lot A:** la proveta de 50 mL té poca precisió.

**[0,2 p]**

El quocient de volums entre el volum final (solució diluïda) i el inicial (el que agafem de la concentrada) ha de ser de 10. **Descartem el lot B**, ja el factor de dilució és de 100 (1000 mL / 10 mL = 100).

**[0,2 p]**

## Pregunta 3

b) **Material i reactius** per a dur a terme la valoració

[0,4 p]

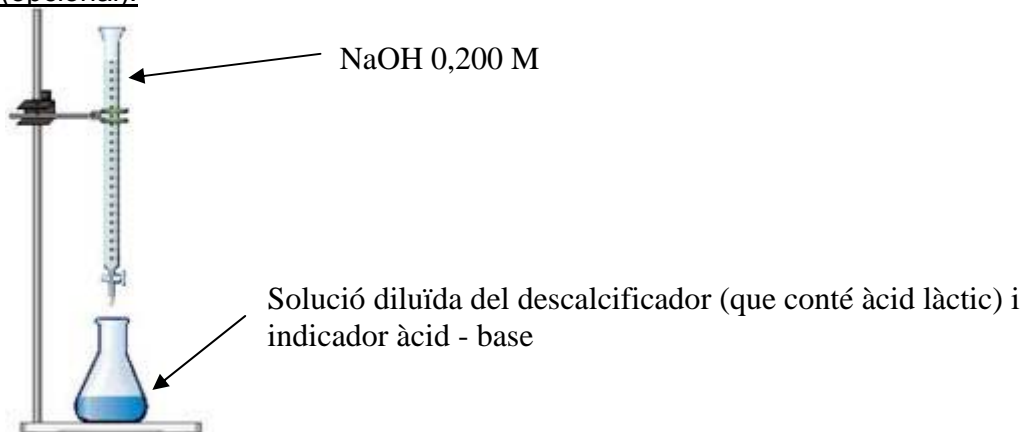
*(a part de la mostra -descalcificador- o la solució de base -NaOH 0,200 M-).*

- ✓ Bureta, amb un peu i pinça per subjectar-la.
- ✓ Pipeta aforada de 5 mL, amb pera d'aspiració
- ✓ Erlenmeyer
- ✓ Indicador àcid - base que viri a la zona de pH bàsic (fenolftaleïna, per exemple)

**Procediment** per a dur a terme la valoració.

[0,6 p]

- ✓ S'omple la bureta amb la solució de NaOH 0,200 M, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
- ✓ S'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
- ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 5 mL de la solució diluïda del descalcificador i els transvasem a l'erenmeyer. *Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'erenmeyer.*
- ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'erenmeyer.
- ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant continuament l'erenmeyer, fins observar un canvi de color de la solució (per exemple d'incolore a rosat, si emprem fenolftaleïna).
- ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH.

Dibuix (opcional):

**Pregunta 4**

- a) La *difusió gasosa* és el procés pel qual les molècules d'un gas es dispersen gradualment entre les molècules d'un altra gas.

**[0,3 p]**

Per trobar la relació entre les velocitats de difusió de dos gasos ( $O_2$  i  $CO$ ) cal aplicar la llei de difusió de Graham:

$$v_1 / v_2 = (M_2 / M_1)^{1/2}$$

on:  $v_i$  són les velocitats de difusió de dos gasos (1 i 2)  
 $M_i$  són les masses moleculars de dos gasos (1 i 2)

Apliquem la llei de Graham al parell de gasos (oxigen – monòxid de carboni):

$$v_{\text{oxigen}} / v_{\text{monòxid de carboni}} = (M_{\text{monòxid de carboni}} / M_{\text{oxigen}})^{1/2}$$

**[0,3p]**

Calculem les masses moleculars:

$$M(\text{oxigen}) = 2 \times 16,0 = 32,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{monòxid de carboni}) = 12,0 + 16,0 = 28,0 \text{ g/mol}$$

Substituïm en l'equació de Graham:

$$v_{\text{oxigen}} / v_{\text{monòxid de carboni}} = (28,0 / 32,0)^{1/2}$$

$$v_{\text{oxigen}} / v_{\text{monòxid de carboni}} = \mathbf{0,935}$$

La relació entre les velocitats de difusió dels gasos  $O_2$  i  $CO$  és de **0,935**.

**[0,4 p]**

## Pregunta 4

b) Equació dels gasos ideals:  $pV = nRT \Rightarrow V = nRT / p$

Dades:

$$T = 0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$$

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

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L/K mol}$$

Volum molar del d'un gas ideal:

$$V = (1 \cdot 0,082 \cdot 273) / (1,0) \Rightarrow \mathbf{V = 22,39 \text{ L}} \quad \mathbf{[0,3 \text{ p}]}$$

La teoria cinètico-molecular considera el gas ideal format per partícules puntuals, és a dir sense volum propi, en constant moviment, que xoquen entre si elàsticament i que no s'exerceixen forces d'interacció. **[0,3 p]**

El volum molar de CO (22,40 L) és molt semblant al volum d'un gas ideal (22,39 L), mentre que el volum molar del CO<sub>2</sub> (22,26 L) és menor al volum d'un gas ideal (22,39 L).

Això es justifica perquè en les condicions de pressió i temperatures fixades (0°C i 1 atm) les **forces intermoleculars en el CO<sub>2</sub> gasós són molt més fortes que en el CO gasós (degut al major volum de la molècula)**, el que provoca una desviació més gran del comportament ideal.

**[0,4 p]**

## Pregunta 5

- a) Si introduïm, inicialment, la mateixa quantitat en mols de NO i H<sub>2</sub> en un reactor de volum fix, quan la concentració de NO és 0,15 M la de H<sub>2</sub> és també 0,15 M, ja que l'estequiometria de la reacció és 2 a 2 (ó 1 a 1)

A temps t: Si [NO] = 0,15 M  $\Rightarrow$  [H<sub>2</sub>] = 0,15 M [0,2 p]

Equació de velocitat:  $v = k [\text{NO}]^a [\text{H}_2]^b$

L'enunciat ens indica que:

constant de velocitat =  $k = 6,32 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$

ordre parcial respecte el NO =  $a = 2$

ordre parcial respecte el H<sub>2</sub> =  $b = 1$

Per tant, l'equació de velocitat és:  $v = 6,32 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$  [0,4 p]

Aplicant les dades de concentració a l'equació de velocitat tenim:

$$v = 6,32 \times (0,15)^2 \times (0,15)$$

$$v = 0,0213 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La velocitat de la reacció, en l'instant demanat, és de  $2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

[0,4 p]

## Pregunta 5

- b) La presència d'un catalitzador en la reacció fa **augmentar la velocitat de la reacció**.  
[0,1 p]

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

[0,2 p]

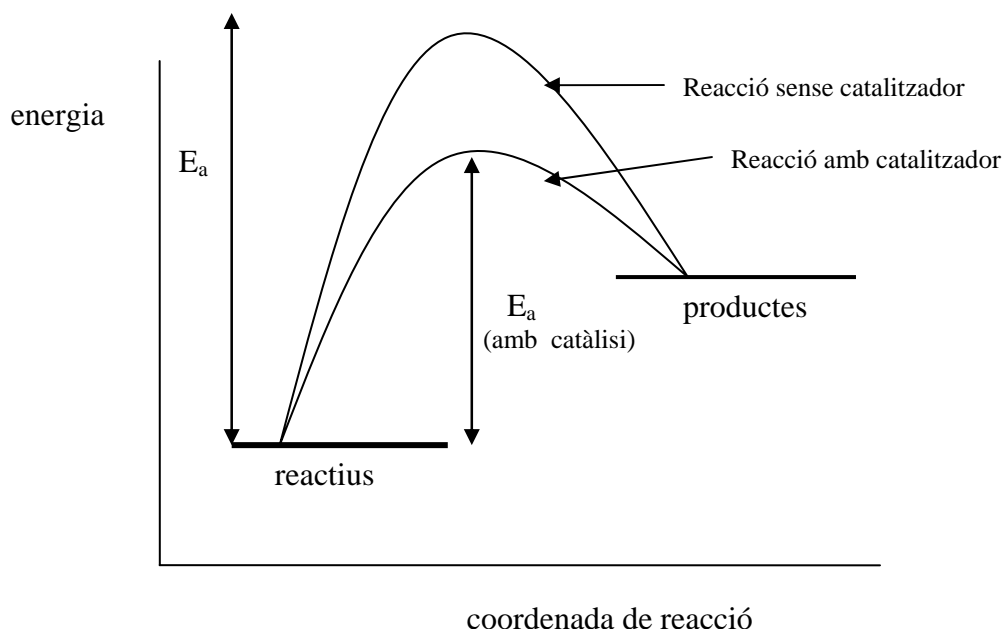
**Possibles raonaments:**

Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

ó

Segons el model cinètic de col·lisions, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

[0,2 p]

Gràfic (opcional)

**Pregunta 5b (continua)**

Un augment de temperatura de la reacció (a volum fix) fa **augmentar la velocitat de la reacció**.

[0,1 p]

**Possibles raonaments:**

Segons el model de col·lisions, un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

ó

Segons el model de l'estat de transició o complex activat, un augment de temperatura fa que les molècules tinguin més energia per superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació (diferència d'energia entre reactius i estat de transició).

*També es pot raonar mitjançant l'equació Arrhenius, indicant que un augment de la temperatura modifica la constant de velocitat. En augmentar la temperatura augmenta d'una forma exponencial la constant de velocitat, i per tant, la velocitat de la reacció.*

[0,4 p]

## Pregunta 6

c) **Formulació:**  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  - hidròxid de ferro(II) - [– 0,5 p si no formula bé]

Reacció de solubilitat:  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$  [0,1 p]

Expressió de la constant de solubilitat:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad \text{[0,2 p]}$$

Calculem la concentració de  $\text{Fe}^{2+}$  en M:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,3 \text{ mg Fe}^{2+} / \text{L} \times (1 \text{ g Fe}^{2+} / 1000 \text{ mg Fe}^{2+}) \times (1 \text{ mol Fe}^{2+} / 55,85 \text{ g Fe}^{2+})$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5,3715 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{[0,1 p]}$$

Calculem la  $[\text{OH}^-]$ , substituint la concentració de  $\text{Fe}^{2+}$  en l'expressió de la  $K_{\text{ps}}$ :

$$[\text{OH}^-] = ((K_{\text{ps}} / [\text{Fe}^{2+}])^{1/2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = ((4,1 \cdot 10^{-15} / 5,3715 \cdot 10^{-6})^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{[0,2 p]}$$

Calculem la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , a partir de la constant d'ionització de l'aigua ( $K_w$ ) i la  $[\text{OH}^-]$ :

*Opcional: reacció:*  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 2,76 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,623 \cdot 10^{-10}$$

El pH es calcula amb l'expressió  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log 3,623 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} = 9,4 \quad \text{[0,4 p]}$$

- *També seria correcte, a partir de la  $[\text{OH}^-]$ , calcular el pOH (4,6), i d'aquí el pH:*  
 $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,76 \cdot 10^{-5} = 4,6$   
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,6 = 9,4.$

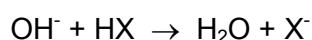
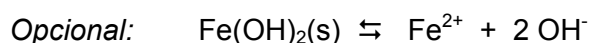


## Pregunta 6

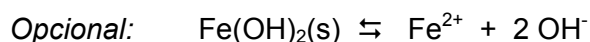
d) Per solubilitzar l'hidròxid de ferro(II) ho podem fer:

Cal que expliquin DUES de les tres possibilitats: [0,5 p + 0,5 p]

- **Afegint un àcid.** L'àcid (HX) reaccionaria amb l'ió  $\text{OH}^-$  que prové de l'hidròxid de ferro(II) sòlid per formar aigua, desplaçant la reacció de solubilitat cap a la dreta.



- **Afegint un lligand.** Aquest lligand (L) hauria de reaccionaria amb l'ió  $\text{Fe}^{2+}$  que prové de l'hidròxid de ferro(II) sòlid formant un complex molt estable i desplaçant la reacció de solubilitat cap a la dreta.



- **Modificant la temperatura.** Si la reacció de solubilitat és endotèrmica caldria augmentar la temperatura (donar calor), i si és exotèrmica caldria disminuir la temperatura (treure calor), per tal que la reacció de solubilitat es desplaci cap a la dreta.

## Pregunta 7

a) **Formulació:**  $\text{HNO}_3$  (àcid nítric) [– 0,5 p si no formulen bé]

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (àcid sulfúric) [– 0,5 p si no formulen bé]

Volem que reaccionï l'estany (Sn) amb un dels àcids per formar  $\text{Sn}^{2+}$ , però que no s'oxidi la plata, tot reduint-se els ions nitrat o sulfat que provenen dels àcids.

[0,3 p]

**Raonament 1**

El nitrat o el sulfat s'ha de reduir (càtode), mentre que l'estany s'ha de oxidar (ànode), i **no s'ha d'oxidar la plata**. Perquè la reacció sigui espontània el potencial d'aquestes reaccions quan es produïssin en una pila hauria de ser positiu ( $E > 0$ ).

*Opcional:*  $E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$

Calculem els potencials:  $E = E_{\text{catode}} - E_{\text{ànode}}$

Sn amb àcid nítric:  $E_{\text{Sn,n}} = E(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$   
 $E_{\text{Sn,n}} = (+0,96) - (-0,14) > 0$

Ag amb àcid nítric:  $E_{\text{Ag,n}} = E(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$   
 $E_{\text{Ag,n}} = (+0,96) - (+0,80) > 0$

L'àcid nítric oxidaria els dos metalls: Ag i Sn no es podrien separar.

Sn amb àcid sulfúric:  $E_{\text{Sn,s}} = E(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) - E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$   
 $E_{\text{Sn,s}} = (+0,17) - (-0,14) > 0$

Ag amb àcid sulfúric:  $E_{\text{Ag,s}} = E(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) - E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$   
 $E_{\text{Ag,s}} = (+0,17) - (+0,80) < 0$

**Cal escollir l'àcid sulfúric perquè oxidaria al Sn ( $E > 0$ ) i no la plata ( $E < 0$ )**

[0,7 p]

**Raonament 2**

El nitrat o el sulfat s'ha de reduir (càtode), mentre que l'estany s'ha de oxidar (ànode), i **no s'ha d'oxidar la plata**. Perquè la reacció sigui espontània **el potencial d'aquestes reaccions quan produïssin en una pila hauria de ser positiu ( $E > 0$ )**.

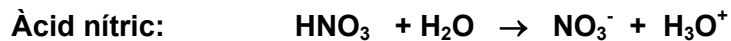
Per oxidar l'estany i no oxidar la plata necessitem una substància que sigui més oxidant que el parell redox  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  i menys que el parell  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Es a dir, necessitem una substància amb un potencial superior a -0,14 V, però inferior a +0,80 V. Això es dona amb el parell  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$ .

**Cal escollir l'àcid sulfúric perquè oxidaria al Sn i no la plata**

[0,7 p]

## Pregunta 7

b) Reacció en aigua:



[0,3 p]

Si tenim dues solucions de  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la mateixa concentració molar, **es formaran més ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ó  $\text{H}^+$ ) en la solució de  $\text{H}_2\text{SO}_4$** , ja que per cada mol d'àcid sulfúric es formen dos ions oxoni mentre que per cada mol d'àcid nítric només un mol d'ions oxoni.

[0,4 p]

Segons la definició de pH:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Com més ions oxoni, més petit serà el pH; com menys ions oxoni més alt serà el pH.

⇒ **Tindrà un pH més alt la solució d'àcid nítric**

[0,3 p]