



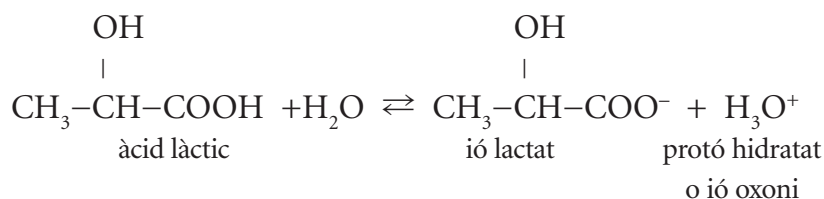
Proves d'accés a la Universitat. Curs 2007-2008

Química

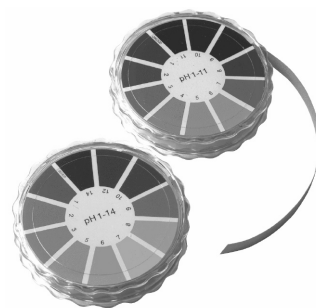
Sèrie 4

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. L'àcid làctic és un àcid monopròtic feble que es troba a la llet i als productes lactis. En solució aquosa, la ionització d'aquest àcid es pot representar mitjançant la reacció següent:



- 1.1. Una solució aquosa 0,100 M d'àcid làctic té un pH = 2,44. Calculeu el valor de la constant d'acidesa (K_a).
[1 punt]
- 1.2. Tres vasos de precipitats sense etiquetar contenen, respectivament, una solució aquosa de clorur de sodi, una solució aquosa de clorur d'amoni i una solució aquosa de lactat de sodi. Raoneu, escrivint les reaccions que s'escaiguin, com identificaríeu, amb l'ajut del paper indicador universal de pH, el contingut de cada vas de precipitats.
[1 punt]



Paper indicador universal de pH. En funció del color que pren el paper indicador un cop mullat amb una solució, en podem saber el pH aproximatiu: vermell o taronja (solució àcida), groc o verd clar (solució neutra) o verd fosc o blau (solució bàsica).

2. L'estany, el carboni diamant i el iode són sòlids a les temperatures i pressions habituals.

2.1. Raoneu per què el carboni diamant té una temperatura de fusió de 3 823 K, mentre que el iode és un sòlid que se sublima amb facilitat.

[1 punt]

2.2. Entre el carboni diamant i l'estany, quin dels dos sòlids conduirà millor el corrent elèctric? Expliqueu-ne la raó.

[0,5 punts]

2.3. Entre l'estany i el iode, quin d'aquests elements presentarà el radi atòmic més gran? Expliqueu-ne la raó.

[0,5 punts]

6 C 12,0107 (diamant) 3550 4492 3,15 CARBONI +2 +4 -4 [He] 2s ² 2p ² 11,26 2,55	7 N 14,0067 -210,00 -195,80 1,25 NITROGEN +3 +5 -3 [He] 2s ² 2p ³ 14,53 3,04	8 O 15,9994 -218,79 -182,95 1,43 OXIGEN -2 [He] 2s ² 2p ⁴ 13,62 3,40	9 F 18,9984 -219,62 -188,12 1,69 FLUOR -1 [He] 2s ² 2p ⁵ 17,42 3,98
14 Si 28,0855 1414 3265 2,33 SILICI +4 -4 [Ne] 3s ² 3p ² 8,15 1,90	15 P 30,9738 44,15 280,4 1,82 FÒSFOR +3 +5 -3 [Ne] 3s ² 3p ³ 10,49 2,19	16 S 32,065 115,21 444,60 2,07 SOFRE +4 +6 -2 [Ne] 3s ² 3p ⁴ 10,36 2,58	17 Cl 35,453 -101,5 -34,04 3,21 CLOR +1 +3 +5 +7 -1 [Ne] 3s ² 3p ⁵ 12,97 3,16
32 Ge 72,64 938,25 2833 5,32 GERMANI +2 +4 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 7,90 2,00	33 As 74,9216 (subl.) 614 5,73 ARSÈNIC +3 +5 -3 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 9,81 2,18	34 Se 78,96 221 685 4,79 SELENI +4 +6 -2 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 9,75 2,55	35 Br 79,904 -7,2 58,78 3,12 BROM +1 +3 +5 -1 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 11,81 2,96
50 Sn 118,710 231,9 2602 5,75 ESTANY +2 +4 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 7,34 1,80	51 Sb 121,760 630,63 1587 6,69 ANTIMONI +3 +5 -3 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 8,64 2,05	52 Te 127,60 449,51 988 6,24 TEL·LURI +4 +6 -2 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 9,01 2,10	53 I 126,9045 113,7 184,4 4,93 IODE +1 +5 +7 -1 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 10,45 2,66

3. A temperatures prou baixes, el tetraòxid de dinitrogen és relativament estable, per bé que, quan s'escalfa, es descompon i forma diòxid de nitrogen.

Es disposa una certa quantitat de N₂O₄ dins d'un recipient tancat de 2 L i s'escalfa el conjunt fins a 373,15 K per tal que s'assoleixi l'equilibri de descomposició:



3.1. Sabent que, un cop assolit l'equilibri, la pressió total en el recipient és 0,75 atm i que encara resten 0,030 mol de N₂O₄ sense descompondre's, calculeu:

- a) La pressió parcial de cada gas en l'equilibri i el valor de K_p .
b) Els mols de N₂O₄ que s'han disposat en el recipient al començament de l'experiment.

[1,5 punts]

3.2. Considerant que el tetraòxid de dinitrogen és un gas incolor i que el diòxid de nitrogen és, en canvi, un gas de color marró fosc, raoneu com afectarà un augment de la temperatura el color de la mescla dels dos gasos en equilibri.

[0,5 punts]

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



Matràs de fons rodó amb una mescla en equilibri de NO₂ i N₂O₄.

Opció A

4. La fluorita és un mineral constituït per fluorur de calci (CaF_2) que generalment es troba en massissos granítics.

4.1. Considerant que el fluorur de calci és pràcticament insoluble en aigua, calculeu, expressant el resultat en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilitat en aigua d'aquesta sal a 25°C .

[1 punt]

4.2. El fluor és un element indispensable per al bon estat de les nostres dents. L'absència de fluorurs en la dieta propicia la càries, per bé que un excés no és desitjable, atès que en aquest cas les dents esdevenen fràgils i trencadisses. Per això, es recomana que l'aigua de boca presenti una concentració d'ions fluorur d' $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sense sobrepassar la concentració d' $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculeu la concentració de fluorurs en una aigua de duresa alta, amb 320 mg de catió calci per litre, saturada de fluorur de calci. S'ajusta aquesta aigua a les recomanacions?

[1 punt]

DADES: K_{ps} (fluorur de calci, 25°C) = $4,0 \cdot 10^{-11}$.

F = 19,0; Ca = 40,1.

5. La reacció química no catalitzada $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ presenta una variació d'entalpia, a mesura que avança la reacció, com la que es mostra en la figura adjunta.

5.1. Indiqueu el valor aproximat de l'energia d'activació d'aquesta reacció.

[0,5 punts]

5.2. Què representa l'espècie X de la figura?

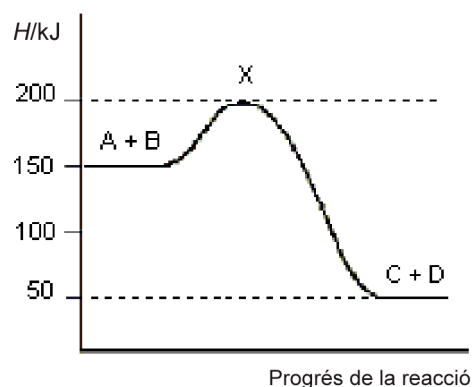
[0,5 punts]

5.3. Calculeu la ΔH de la reacció $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ i indiqueu si serà exotèrmica o endotèrmica.

[0,5 punts]

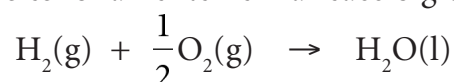
5.4. Dibuixeu al vostre quadern la corba donada i, a sobre, la que podria correspondre a la reacció $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ quan aquesta s'esdevingui en presència d'un catalitzador.

[0,5 punts]



Opció B

4. Avui dia, per tal de rebaixar la dependència respecte dels combustibles fòssils, s'estudien i desenvolupen motors a base de piles de combustible alimentades amb hidrogen. Aquests ginys es fonamenten en la reacció global següent:



- 4.1. Raoneu el signe de ΔS i ΔH d'aquesta reacció.

[0,8 punts]

- 4.2. Fent servir la llei de Hess, calculeu la ΔH_f° d'1 mol d'aigua gas a 100 °C.

[1,2 punts]

DADES:

Entalpia de formació de l'aigua líquida a 25 °C ΔH_f° , 25 °C, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8 kJ · mol ⁻¹
Capacitat calorífica específica (o calor específica) de l'aigua. Considereu que la capacitat calorífica específica de l'aigua no varia en l'interval de 25 °C a 100 °C	+4,18 J · K ⁻¹ · g ⁻¹
Massa molecular de l'aigua	18,0
Entalpia de vaporització de l'aigua a 100 °C $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 100 °C → $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 100 °C	+40,66 kJ · mol ⁻¹

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. Indiqueu quin dels estris de laboratori següents es fa servir per a determinar volums de manera força exacta.

- a*) Vas de precipitats.
- b*) Bureta.
- c*) Tub d'assaig.
- d*) Matràs d'Erlenmeyer.

5.2. Quan es treballa al laboratori amb àcid acètic concentrat,

- a*) no cal prendre mesures de seguretat especials.
- b*) cal manipular-lo ràpidament per a evitar que s'oxidi en contacte amb l'aire.
- c*) cal manipular-lo ràpidament per a evitar que es redueixi en contacte amb l'aire.
- d*) cal prendre, com a mínim, les mateixes mesures de seguretat que en el cas dels àcids forts concentrats.

5.3. El diòxid de titani és un pigment blanc, usat en la indústria de pintures i en la fabricació de cosmètics, que es pot obtenir a partir de la ilmenita (FeTiO_3), que és un mineral de

- a*) Fe(II) i Ti(IV).
- b*) Fe(II) i Ti(VI).
- c*) Fe(III) i Ti(II).
- d*) Fe(III) i Ti(V).

5.4. Pel que fa als canvis de fase,

- a*) l'aigua pot entrar en ebullició per sota dels 100 °C.
- b*) l'aigua no es pot evaporar per sota dels 100 °C.
- c*) l'aigua tan sols pot entrar en ebullició als 100 °C.
- d*) l'aigua tan sols pot entrar en ebullició si la temperatura és igual o superior als 100 °C.

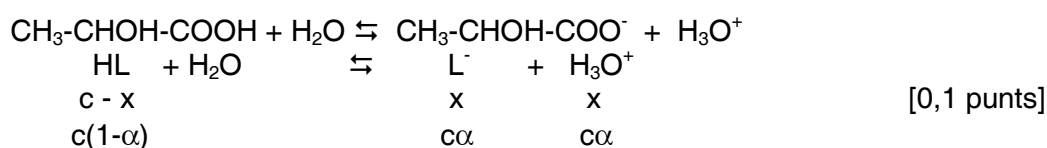


SÈRIE 4

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)

1.1 Càlcul de la constant d'acidesa:

Càlcul de concentració de H_3O^+ :



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,44} = x = 3,63 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

Càlcul de la constant d'acidesa:

$$K_a = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]} = \frac{x \cdot x}{c - x} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

$$K_a = \frac{3,63 \cdot 10^{-3} \cdot 3,63 \cdot 10^{-3}}{0,100 - 3,63 \cdot 10^{-3}} = 1,37 \cdot 10^{-4}$$

[0,4 punts]

1.2 Justificació del pH de les solucions salines:

Per identificar les solucions esmentades mullaríem amb unes gotes de cada solució sengles tiretes de paper indicador i observariem que en cada cas el paper mullat pren un color diferent.

Solució de NaCl:	sal d'àcid fort i base forta <u>color groc o verd clar</u>	<u>sense hidròlisi</u> solució neutra pH = 7	[0,2 punts]
------------------	---	---	-------------

Solució de NH_4Cl :	sal d'àcid fort i base feble o bé <u>color vermell o taronja</u>	<u>hidròlisi àcida</u> $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ solució àcida pH < 7	[0,2 punts] [0,2 punts]
-------------------------------------	--	---	----------------------------

Solució de $\text{Na}[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}]$:	sal d'àcid feble i base forta <u>color verd fosc o blau</u>	<u>hidròlisi bàsica</u> $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} + \text{OH}^-$ solució bàsica pH > 7	[0,2 punts] [0,2 punts]
---	--	--	----------------------------

2.1 Carboni diamant - iode:

En el carboni diamant, tots els enllaços que constitueixen el sòlid són covalents i, atès que presenten una elevada energia d'enllaç, la temperatura de fusió del diamant serà elevada.

[0,5 punts]

En el iode també hi ha enllaços covalents, per bé que aquests s'estableixen entre dos àtoms de l'element donant lloc a molècules diatòmiques. Aquestes molècules, s'agreguen mitjançant enllaços febles, del tipus dipol temporal-dipol temporal (van der Waals), originant el iode sòlid.

Atès que els enllaços intermoleculars són molt menys intensos que els covalents, el iode sòlid passa fàcilment a gas (sublimació) a pressions ordinàries i temperatures prou baixes.

[0,5 punts]

2.2 Conductivitat elèctrica del carboni diamant vs. l'estany:

En el carboni diamant, tots els enllaços que constitueixen el sòlid són covalents i, per aquesta raó, els electrons de la capa de valència ocupen posicions d'enllaç i originen una geometria ben definida, en la què els electrons no tenen capacitat de lliure moviment al llarg de l'estructura del sòlid.

[0,25 punts]

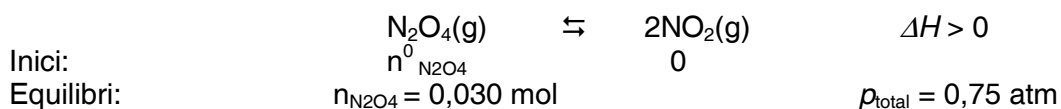
L'estany és un element força més electropositiu que el C. Atès el seu caràcter metàl·lic, l'estany sòlid adopta l'estructura pròpia dels cristalls metàl·lics, on els àtoms cedeixen electrons de valència al conjunt. Els electrons cedits, en no quedar restringits a unes direccions d'enllaç ben definides, gaudeixen de llibertat per moure's al llarg del cristall, cosa que fa que el sòlid metàl·lic esdevingui conductor del corrent elèctric.

[0,25 punts]

2.3 Comparació de radis atòmics:

El iode té una configuració electrònica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$ i la de l'estany és $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Per als elements d'un mateix període, el radi atòmic va disminuint a mesura que augmenta el nombre atòmic. Això es degut a que a mesura que augmenta "n", l'efecte de pantalla dels electrons sobre la càrrega positiva del nucli no augmenta de manera proporcional i la càrrega nuclear efectiva (Z_{efect}) va sent cada cop més gran (major atracció dels electrons de l'escorça atòmica → menor radi atòmic). Així, doncs, el iode presentarà un radi atòmic inferior al del Sn.

[0,5 punts]

3.1 Equilibri de dissociació del N_2O_4 

Pressions parcials de cada gas en l'equilibri:

Aplicant la llei dels gasos ideals: $p_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq}) \cdot 2 = 0,030 \cdot 0,082 \cdot 373,15$ [0,1 punts]
 d'on: $p_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq}) = 0,46 \text{ atm}$ [0,2 punts]

La pressió parcial del NO_2 en l'equilibri serà:

$p_{\text{NO}_2} = 0,75 - 0,46 = 0,29 \text{ atm}$ [0,2 punts]

Càlcul de K_p

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,29^2}{0,46} = 0,18$$

[0,2 punts expressió + 0,2 punts resultat]

Càlcul dels mols inicials de N_2O_4 ($n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$):

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = n_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq}) + \frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}(\text{eq}) \quad [0,2 \text{ punts}]$$

mols de NO_2 en l'equilibri (aplicant la llei dels gasos ideals):

$$0,29 \cdot 2 = n_{\text{NO}_2}(\text{eq}) \cdot 0,082 \cdot 373,15 \quad [0,1 \text{ punts}]$$

d'on:

$$n_{\text{NO}_2}(\text{eq}) = 0,019 \text{ mol} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

mols de N_2O_4 inicials:

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 &= n_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq}) + \frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}(\text{eq}) = 0,030 + \frac{1}{2} 0,019 \\ &= 0,0395 \text{ mol} \approx 0,040 \text{ mol} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

3.2 Efecte de l'augment de la temperatura

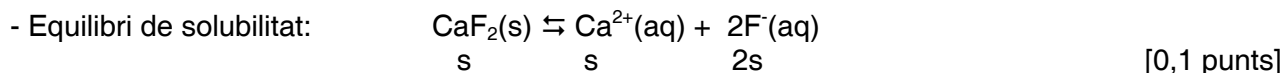
La reacció és endotèrmica ($\Delta H > 0$). Atès aquest fet, un augment de la temperatura modificarà el valor de la constant d'equilibri que, en ser més gran, originarà una nova situació d'equilibri on la concentració (i la pressió parcial) de NO_2 serà més gran (desplaçament de l'equilibri cap a la formació de productes).

Per aquesta raó, s'enfosquirà el color de la mescla dels dos gasos en equilibri.

[0,5 punts]

OPCIÓ A

4.1 Solubilitat del fluorur de bari

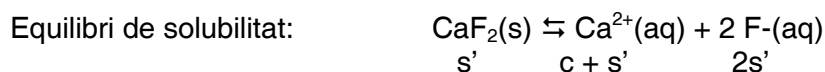


- Producte de solubilitat: $K_{ps} = 4,0 \cdot 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{F}^{-}(\text{aq})]^2$ [0,1 punts]

$$\begin{aligned} s \cdot (2s)^2 &= 4s^3 = 4,0 \cdot 10^{-11} & [0,2 \text{ punts}] \\ s &= 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M} & [0,3 \text{ punts}] \end{aligned}$$

$$\frac{2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaF}_2}{1 \text{ L}} \cdot \frac{78,1 \text{ g CaF}_2}{1 \text{ mol CaF}_2} \cdot \frac{1000 \text{ mg CaF}_2}{1 \text{ g CaF}_2} = 16,8 \text{ mg CaF}_2 \cdot \text{L}^{-1}$$

[0,3 punts]

4.2 Solubilitat del CaF_2 en l'aigua dura

[0,1 punts]

Càlcul de la molaritat de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ en l'aigua dura:

$$\frac{0,320 \text{ g Ca}^{2+}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{40,1 \text{ g Ca}^{2+}} = 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} = c + s'$$

Atès que:

$$[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot (2s')^2 = 7,98 \cdot 10^{-3} \cdot (2s')^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$$

$$s' = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{F}^{-}] = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

[0,2 punts]

[0,2 punts]

$$\frac{7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol F}^{-}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{19,0 \text{ g F}^{-}}{1 \text{ mol F}^{-}} \cdot \frac{1000 \text{ mg F}^{-}}{1 \text{ g F}^{-}} = 1,35 \text{ mg F}^{-} \cdot \text{L}^{-1}$$

[0,2 punts]

Per la qual cosa, l'aigua s'ajusta a les recomanacions.

5.1 Energia d'activació:

$$\text{Valor aproximat de l'energia d'activació} = 200 - 150 = 50 \text{ kJ}$$

[0,5 punts]

5.2 Significat de X:

X representa el complex activat, que no es tracta d'un compost químic ben definit si no d'una entitat química resultat de l'aproximació dels reactius a una distància suficient per a que es produeixi una reorganització del conjunt d'àtoms presents i tingui lloc la formació dels productes de reacció.

Es valorarà amb la puntuació màxima si s'indica que X representa el complex activat de la reacció.

[0,5 punts]

5.3 Càlcul de ΔH de la reacció: $50 - 150 = -100 \text{ kJ}$

de manera que la reacció serà exotèrmica

[0,3 + 0,2 punts]

5.4 Dibuix de la corba corresponent al procés catalitzat:

La corba que es dibuixi per a la reacció catalitzada haurà tenir el mateix origen i el mateix final que la corba de la figura, però haurà de presentar una energia d'activació menor.

[0,5 punts]

OPCIÓ B

4.1 Signe de ΔH i ΔS de la reacció

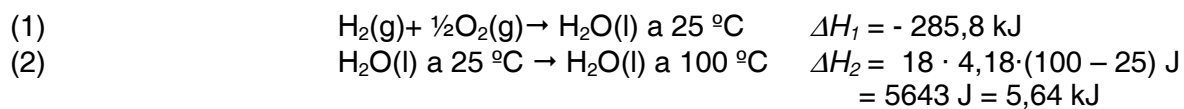
Es tracta d'una reacció de combustió i les combustions són exotèrmiques. D'altra banda, la reacció plantejada correspon a la reacció de formació de l'aigua líquida que, tal com es pot veure a partir de les dades aportades en la taula annexa, té una entalpia negativa en les condicions estàndard.

[0,4 punts]

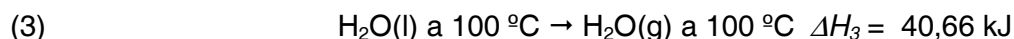
Es tracta d'una reacció de combustió entre dos gasos en la que es forma un líquid. En aquesta reacció la ΔS és negativa, atès que hi ha un guany en l'ordre molecular al llarg de la reacció.

[0,4 punts]

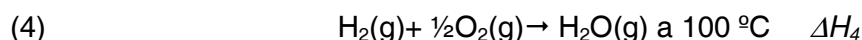
4.2 Càlcul ΔH_f^0 d'un mol d'aigua gas a 100 °C



[0,2 punts]



[0,2 punts]



[0,2 punts]

(4) = (1) + (2) + (3) i	$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ $= -285,8 + 5,64 + 40,66 = -239,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
-------------------------	--

[0,2 punts]

0,4 punts]

5.1 Resposta correcta: b

5.2 Resposta correcta: d

5.3 Resposta correcta: a

5.4 Resposta correcta: a