

---

# Enginyeria de l'Automoció

Examen Parcial+Final Química GEA-17UV

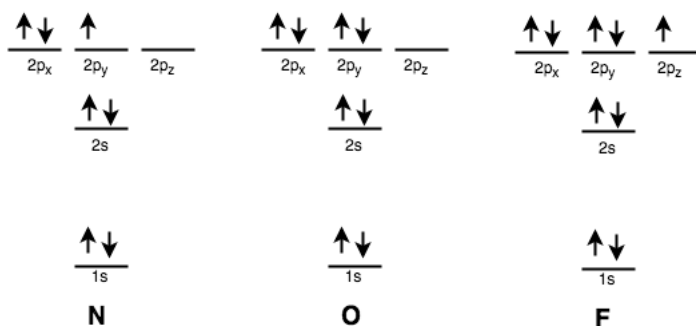
RESPOSTES

14 de Maig de 2018

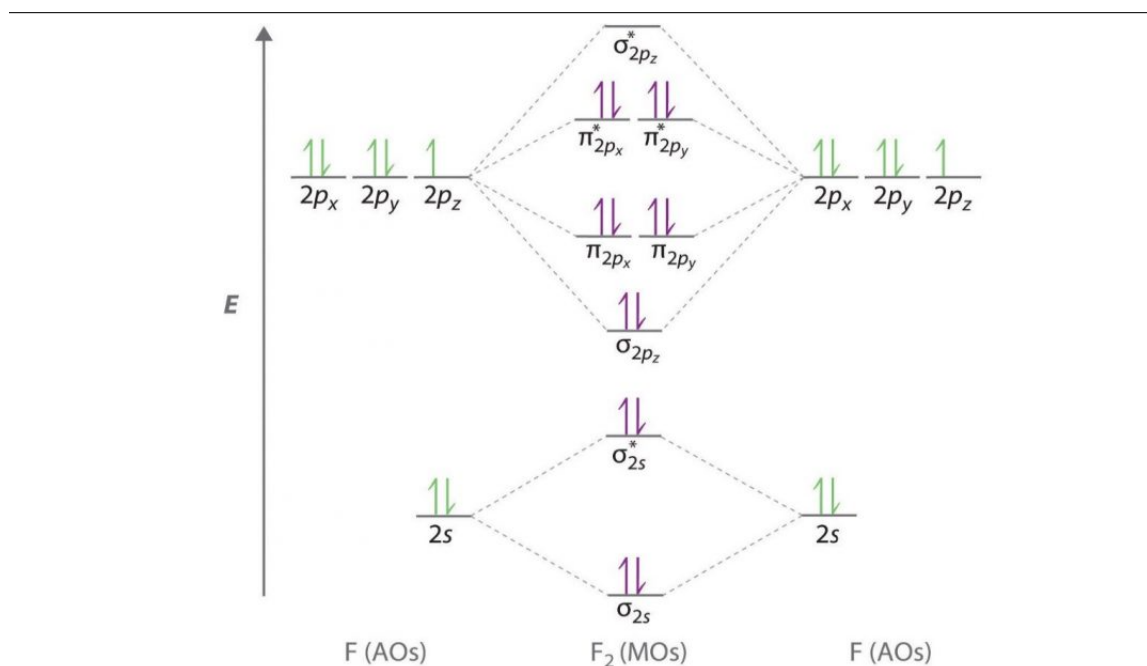
**1. (50 Punts)** A partir de la configuració electrònica dels elements N, O i F, representa l'energia dels orbitals atòmics i dels orbitals moleculars que formaran les corresponents molècules diatòmiques  $N_2$ ,  $O_2$  i  $F_2$ . Quina té major energia d'enllaç?

**Resposta:**

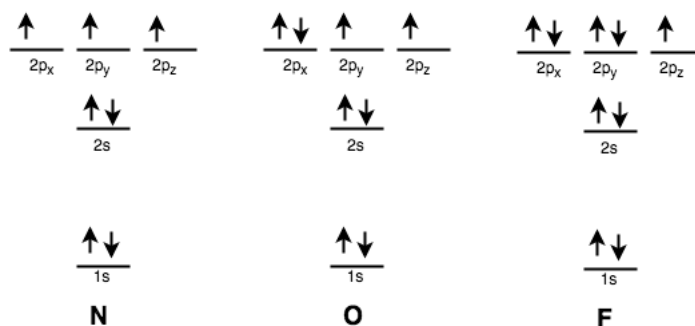
Comencem per representar la configuració electrònica dels tres elements



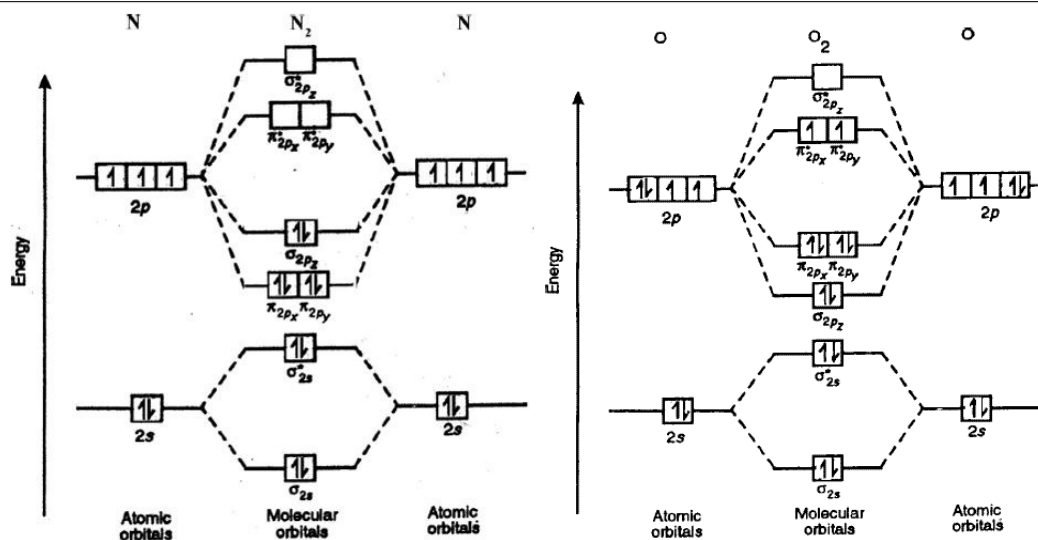
En fer les respectives molècules diatòmiques, només cal que ens fixem en els electrons de la capa de valència ( $n = 2$ ), ja que els  $1s$  estaran molt més interns i no participaran significativament a l'enllaç. En el cas del  $F_2$  podem usar directament la configuració representada perquè només hi ha un electró disponible per a l'enllaç, que acaba essent típicament  $\sigma$  ( $\sigma_{2p_z}$ ):



En el cas de l'O i el N, en canvi, hem de repartir els electrons  $2p$  de manera que ens permetin fer accessibles tots els electrons  $2p$ :



A partir d'aquestes configuracions electròniques podem construir els diagrames d'orbitals moleculars de les molècules  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$  fent:



Veiem que en el cas del  $N_2$  tots els electrons de valència es troben en orbitals enllaçants, formant un enllaç triple ( $\sigma_{2p_z}$ ,  $\pi_{2p_x}$ , i  $\pi_{2p_y}$ ). En canvi, en el cas de l' $O_2$  hi ha dos electrons en orbitals antienllaçants que afebleixen l'enllaç respecte el que passava a  $N_2$ .

Així, per ordre de força d'enllaç,  $N_2 > O_2 > F_2$ .

**2. (50 Punts)** Ordena aquests metalls de forma raonada segons la seva capacitat reductora: Ca, Na, Ba, K, Ag.

**Resposta:**

En general, el potencial reductor (la capacitat de donar electrons) creix cap a l'esquerra i cap avall de la taula periòdica. Seguint aquest raonament, podem dir que de ben segur Ag serà el menys reductor (el que tindrà menys capacitat de cedir electrons a un agent oxidant). En els altres casos les diferències són més subtils, però podem dir que el poder reductor del Ba serà major que el del Ca i que el del K serà major que el del Na. Així mateix, el poder reductor del Ca és menor que el del K.

Si mirem una taula de potencials de reducció, podem comprovar que aquest raonament és correcte i que és complicat dir massa més sense dades:

---

Reacció de reducció	$\varepsilon^\circ$ / V
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2.714
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2.925
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2.87
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0.7994
$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2.9

Per tant, pel que fa als seus potencials de reducció (la seva afinitat per acceptar electrons):  $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+) > \varepsilon^\circ(\text{Na}^+) > \varepsilon^\circ(\text{Ca}^{2+}) > \varepsilon^\circ(\text{Ba}^{2+}) > \varepsilon^\circ(\text{K}^+)$  Però és més pràctic analitzar els primers potencials d'ionització (PI) de cada element (l'energia necessària per arrancar-los un  $\text{e}^-$ ):

Reacció de reducció	PI / $\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	495.8
$\text{K} \longrightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	418.8
$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+ + \text{e}^-$	598.8
$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	731.0
$\text{Ba} \longrightarrow \text{Ba}^+ + \text{e}^-$	502.9

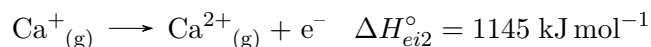
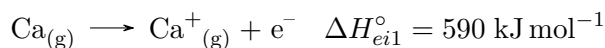
i, per tant,  $PI(\text{Ag}) > PI(\text{Ca}) > PI(\text{Ba}) > PI(\text{Na}) > PI(\text{K})$ . Això vol dir, per exemple, que Ag és el que té menys tendència a cedir electrons (el menys reductor) i en canvi el K té una molt més gran facilitat per a fer-ho (el més reductor), tot comprovant les afirmacions fetes més amunt.

**3. (30 Punts)** Calcula l'energia de malla,  $U$ , del clorur de calci (l'energia necessària per formar  $\text{CaCl}_2$  a partir dels ions en fase gas) sabent:

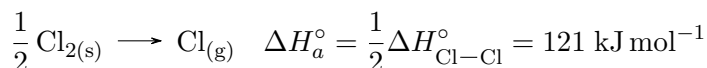
- l'entalpia d'atomització del calci



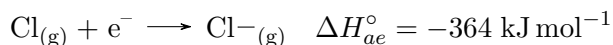
- les entalpies d'ionització del calci:



- l'entalpia d'atomització del clor



- 
- L'afinitat electrònica del clor



- l'entalpia de formació del  $\text{CaCl}_{2(s)}$ ,  $\Delta H_f^{\circ} = -796 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Resposta:**

Seguint el cicle de Born Haber, es pot veure com

$$U = \Delta H_f^{\circ}(\text{CaCl}_2) - \Delta H_a^{\circ}(\text{Ca}) - \Delta H_{\text{Cl}-\text{Cl}}^{\circ} - (\Delta H_{ei1}^{\circ} + \Delta H_{ei2}^{\circ}) - 2 \times \Delta H_{ae}^{\circ}$$

$$U = -796 - 178 - 242 - (590 + 1145) - 2 \times (-364) = -2223 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**4. (40 Punts)** Considera un mol d'un gas ideal dins d'un cilindre tancat amb un pistó, ocupant un volum de 10l i a una temperatura de 80°C. Després d'un procés isoterm, el gas ocupa un volum de 15l.

Calcula  $w$  i  $q$  per a cadascun d'aquests dos processos (tingues present que l'energia interna només depèn de la temperatura):

- si es produeix l'expansió tot alliberant de cop el pistó fins al nou volum, contra la pressió atmosfèrica
- si el procés té lloc de forma reversible.

Si, en el primer cas, l'expansió s'hagués produït contra el buit, quins valors de  $w$  i  $q$  hauríem aconseguit?

(La constant dels gasos en unitats del SI és  $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

**Resposta:**

Si l'energia interna només depèn de  $T$ ,  $\Delta U = 0$  per a un procés isoterm. Per tant, només caldrà tenir en compte que  $w = -q$  per a tots dos processos. Així, si som capaços de calcular el treball ja tindrem el problema resolt.

**Cas 1: expansió lliure contra la pressió atmosfèrica (constant)**

---

En aquest cas, el treball es pot calcular segons

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

$$w = -101325 \text{ Pa} \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 506.6 \text{ J} = -q$$

### Cas 2: expansió reversible

En aquest cas, l'expansió es produeix reversiblement, i per tant la pressió no és sobtadament l'atmosfèrica, sinó que va variant progressivament i, per tant, no és constant. Hem d'aplicar l'expressió del treball i integrar-la:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

si el gas és ideal:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \log_e \frac{V_f}{V_i}$$

Substituint

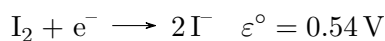
$$w = -8.31 \log_e \frac{15}{10} = 1189.4 \text{ J} = -q$$

Finalment, si l'expansió s'hagués produït segons el primer cas, però contra el buit,  $w = q = 0$ .

**5. (30 Punts)** Tenint en compte que



i



si tinc una pila formada per un electrode d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i un electrode amb  $\text{I}_2$  i  $\text{I}^-$ , quina és la direcció espontània de la reacció?

**Resposta:**

Si volem que una pila sigui espontània, és el mateix que dir que el seu potencial sigui positiu. Per tant, la reacció es donarà en la direcció de reduir els ions fèrrics i oxidar l'ió iodur.

