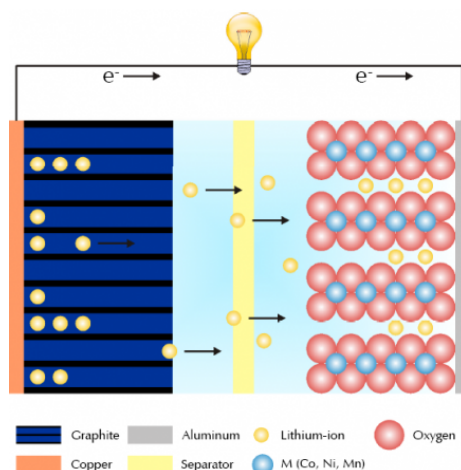
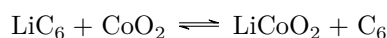


Resol els exercicis autoavaluables del tema i respon la consulta a moodle especificant quants d'ells has fet bé i quants malament. Respondre aquesta consulta és obligatori per poder accedir a propers lliuraments dins l'assignatura.

Les respostes als exercicis es poden trobar al final del document i també compiles a <https://biocomputing-teaching.github.io/WebQuimicaAutomocio/pdf/Exercise.pdf>

Exercici Autoavaluable I. Potencial de cel · la

La reacció que té lloc en una bateria d'ió liti com la de la imatge és:



Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel · la a partir de la $\Delta\epsilon^\circ$ del Li^+ (-3.0V) i del CoO_2 (+1.1V).

Quins valors obtindries per a la reacció que tindria lloc en una bateria de Li i O_2 ($\Delta\epsilon^\circ$ de la reacció $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ és 0.3V).

Exercici Autoavaluable II. Balanç d'equacions REDOX

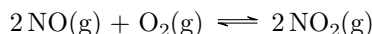
Escriu la equació iònica balancejada per representar la oxidació del iodur (I^-) per el ió permanganat (MnO_4^-) en una dissolució bàsica per formar iode molecular (I_2) i òxid de manganès(IV) (MnO_2). (Adaptat de [2]).

Exercici Autoavaluable III. Equació de Nernst

Quina és la concentració en equilibri de Fe^{2+} si posem una barra de ferro en una dissolució 1 M d'ions Zn^{2+} ?

Exercici Autoavaluable IV. Equilibri NO[2]

Es va estudiar el següent procés en equilibri a 230°C:



En un experiment es va trobar que les concentracions d'equilibri de les espècies reactives són:

$$[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}, \quad [\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}, \quad [\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$$

Calcula la constant d'equilibri (K_c) de la reacció a aquesta temperatura.

Exercici Autoavaluable V. Equilibri CaCO_3 [2]

En el següent equilibri heterogeni:



La pressió de CO_2 és de 0,236 atm a 800 °C. Calcula: a) K_p b) K_c per a la reacció a aquesta temperatura.

Exercici Autoavaluable VI. Variacions en les constants d'equilibri

La reacció en què es produeix amoníac es pot escriure de diferents maneres:

1. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad (K_1)$
2. $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad (K_2)$
3. $\frac{1}{3}\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{NH}_3(\text{g}) \quad (K_3)$

Sabent que la constant d'equilibri de la primera equació és K_1 , expressa les constants K_2 i K_3 en funció de K_1 .

Exercici Autoavaluable VII. Reaccions àcid-base

Escriu la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equilibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

Exercici Autoavaluable VIII. pH

Quin és el pH d'una dissolució de 0.1 M de clorur d'hidrogen? i d'una d'àcid benzoic a la mateixa concentració?

Exercici Autoavaluable IX. Solubilitat hidròxids

Els productes de solubilitat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ són $4 \cdot 10^{-38}$ i $4.5 \cdot 10^{-17}$. A quin pH podem considerar que la precipitació de l'hidròxid de ferro és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M?

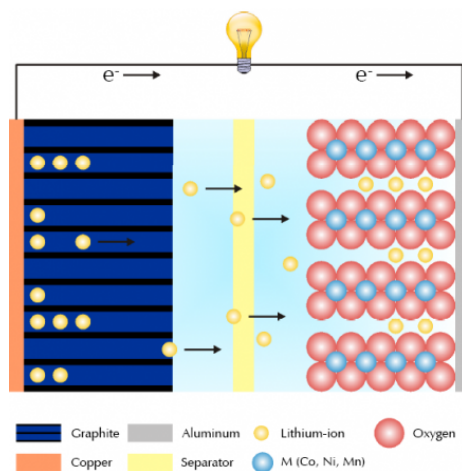
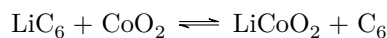
Exercici Autoavaluable X. Dissolucions amortidores^[1]

Calcular el pH d'una dissolució obtinguda quan 3,0 mol de CH_3COOH i 2,0 mol de CH_3COONa es dissolen en aigua fins a completar 1 dm^3 de dissolució. Dada: K_a de $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Solucions

Exercici Autoavaluable I. Potencial de cel · la

La reacció que té lloc en una bateria d'ió liti com la de la imatge és:

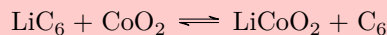


Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel · la a partir de la $\Delta\epsilon^\circ$ del Li^+ (-3.0V) i del CoO_2 (+1.1V).

Quins valors obtindries per a la reacció que tindria lloc en una bateria de Li i O_2 ($\Delta\epsilon^\circ$ de la reacció $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ és 0.3V).

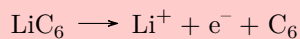
Resposta

Comencem per escriure les semireaccions. La reacció global de la bateria de Li-ion és:

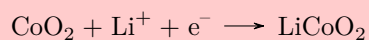


Les semireaccions són:

- Oxidació del liti en el grafit (LiC_6):



- Reducció del cobalt (CoO_2):



El potencial estàndard de cel · la es calcula com:

$$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ}$$

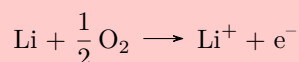
Els valors donats són:

- Potencial de reducció de CoO_2 (càtode): $E^{\circ} = +1.1V$
- Potencial de reducció del Li^+ (ànode): $E^{\circ} = -3.0V$

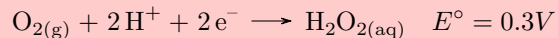
Així doncs:

$$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ} = (1.1V) - (-3.0V) = 4.1V$$

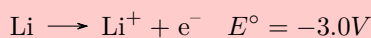
Per a una bateria de liti i oxigen, la reacció global és:



Utilitzem la semireacció donada per l'oxigen:



L'oxidació del liti és:



Per calcular el potencial de cel · la:

$$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ} = (0.3V) - (-3.0V) = 3.3V$$

En resum:

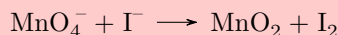
Reacció	$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ}$
$\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$	4.1V
$\text{Li} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3.3V

Exercici Autoavaluable II. Balanç d'equacions REDOX

Escriu la equació iònica balancejada per representar la oxidació del iodur (I^-) per el ió permanganat (MnO_4^-) en una dissolució bàsica per formar iode molecular (I_2) i òxid de manganès(IV) (MnO_2). (Adaptat de [2]).

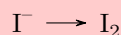
Resposta

L'equació sense balancejar és

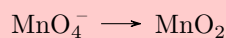


Les dues semireaccions són:

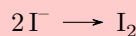
- **Oxidació:**



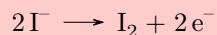
- **Reducció:**



Es balanceja cada semireacció segons el nombre i tipus d'àtoms i càrregues. Comencem amb la semireacció d'oxidació: Per balancejar els àtoms de I:



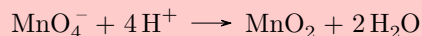
Per balancejar les càrregues, afegim dos electrons al costat dret:



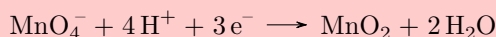
Ara, en la semireacció de reducció, afegim dues molècules d'aigua per balancejar els àtoms d'oxigen:



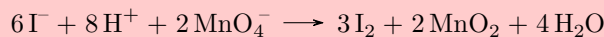
Per balancejar els àtoms d'hidrogen, afegim quatre ions H^+ al costat esquerre:



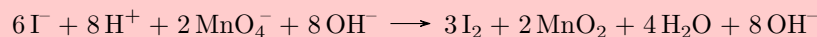
Ara ajustem les càrregues: com hi ha càrrega neta 3+ a l'esquerra, afegim tres electrons:



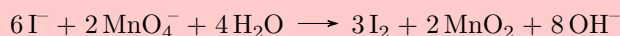
Sumem les semireaccions d'oxidació i reducció. Multipliquem la d'oxidació per 3 i la de reducció per 2 per igualar els electrons: Finalment, sumant termes comuns obtenim la reacció global balancejada:



Per tal de balancejar-la en una dissolució bàsica, afegim ions hidròxid (OH^-) a banda i banda de la reacció per neutralitzar els protons:



Simplificant:

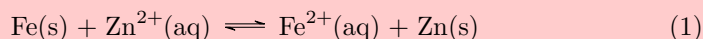


Exercici Autoavaluable III. Equació de Nernst

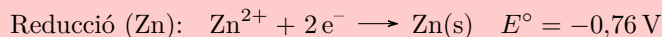
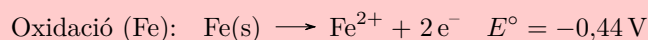
Quina és la concentració en equilibri de Fe^{2+} si posem una barra de ferro en una dissolució 1 M d'ions Zn^{2+} ?

Resposta

Per tal d'explorar la formació d'ions de Fe^{2+} , podem escriure la reacció global com:



Segons com està escrita la reacció, les semireaccions redox són:



En la forma de l'Eq. 1 estem considerant que el ferro s'oxida i el zinc(II) es redueix:

- **Ànode (oxidació):** $\text{Fe(s)} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **Càtode (reducció):** $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn(s)}$

El potencial estàndard de la cel·la és:

$$E_{\text{cel·la}}^\circ = E_{\text{càtode}}^\circ - E_{\text{ànode}}^\circ = -0.76 - (-0.44) = \boxed{-0.32 \text{ V}}$$

Com que $E_{\text{cel·la}}^\circ < 0$, la reacció **no és espontània** en aquestes condicions: el ferro no pot reduir el zinc(II). Però, tot i així, podem aplicar l'equació de Nernst per trobar la concentració d'ió ferro(II) en l'equilibri, és a dir, quan $E = 0$. Equació de Nernst a 25°C :

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log Q = 0$$

On:

- $n = 2$ electrons
- $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{x}{1-x}$

Substituïm:

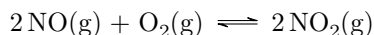
$$0 = -0.32 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{x}{1-x} \right) \stackrel{[x \approx 0]}{\approx} -0.32 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{x}{1} \right) \quad (2)$$

$$\log x = \frac{-0.32 \cdot 2}{0.0591} = -10.83 \Rightarrow x = 10^{-10.83} \approx \boxed{1.5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}}$$

En equilibri, la concentració d'ions Fe^{2+} és extremadament petita, cosa que confirma l'aproximació feta a l'Eq. 2 i que, per tant, la reacció usada a l'Eq. 1 no és gens favorable en condicions estàndard.

Exercici Autoavaluable IV. Equilibri NO[2]

Es va estudiar el següent procés en equilibri a 230°C :



En un experiment es va trobar que les concentracions d'equilibri de les espècies reactives són:

$$[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}, \quad [\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}, \quad [\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$$

Calcula la constant d'equilibri (K_c) de la reacció a aquesta temperatura.

Resposta

Segons la llei d'acció de masses, l'expressió de la constant d'equilibri (K_c) és:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Substituïm les concentracions donades:

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} (\text{mol L}^{-1})^{-1} = 6.44 \times 10^5 (\text{mol L}^{-1})^{-1}$$

Exercici Autoavaluable V. Equilibri CaCO_3 [2]

En el següent equilibri heterogeni:



La pressió de CO_2 és de $0,236 \text{ atm}$ a 800°C . Calcula: a) K_p b) K_c per a la reacció a aquesta temperatura.

Resposta

Per a equilibri heterogeni, la constant K_p es pot expressar com:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Donat que la pressió parcial del CO_2 a l'equilibri és 0,236 atm, tenim:

$$K_p = 0,236 \text{ atm}$$

Ara, per calcular K_c , usem la relació:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

On: - $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (constant dels gasos) - $T = 800^\circ\text{C} + 273,15 \text{ K} = 1073,15 \text{ K}$ - $\Delta n = 1 - 0 = 1$ (ja que només el CO_2 és gasós)

Aïllant K_c :

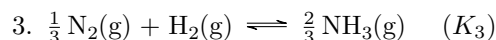
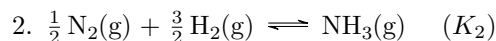
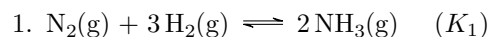
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

Substituint els valors:

$$K_c = \frac{0,236}{(0,0821 \times 1073,15)} = 0,00268 \text{ mol L}^{-1}$$

Exercici Autoavaluable VI. Variacions en les constants d'equilibri

La reacció en què es produeix amoníac es pot escriure de diferents maneres:



Sabent que la constant d'equilibri de la primera equació és K_1 , expressa les constants K_2 i K_3 en funció de K_1 .

Resposta

Quan una equació química es modifica, la seva constant d'equilibri canvia segons aquestes regles, fàcilment comprovables en l'exemple:

1. Si es multiplica o divideix la reacció per un factor n , la constant es potencia a aquest factor:

$$K' = K^n$$

2. Si s'inverteix la reacció, la constant s'inverteix:

$$K' = \frac{1}{K}$$

En aquest cas:

- La segona equació és la meitat de la primera, per tant:

$$K_2 = K_1^{1/2} = \sqrt{K_1}$$

- La tercera equació és un terç de la primera, per tant:

$$K_3 = K_1^{1/3}$$

Per tant, les relacions entre les constants són:

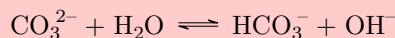
$$K_2 = \sqrt{K_1}, \quad K_3 = K_1^{1/3}$$

Exercici Autoavaluable VII. Reaccions àcid-base

Escriu la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equilibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

Resposta

La reacció de l'ió carbonat en aigua és:



En la reacció directa, l'ió carbonat actua com a àcid i l'ió bicarbonat com a base. En la reacció inversa, l'ió bicarbonat actua com a àcid i l'ió carbonat com a base.

Exercici Autoavaluable VIII. pH

Quin és el pH d'una dissolució de 0.1 M de clorur d'hidrogen? i d'una d'àcid benzoic a la mateixa concentració?

Resposta

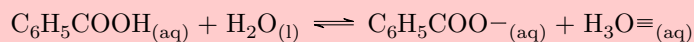
Per a calcular el pH d'una dissolució d'àcid fort, com el clorur d'hidrogen, podem utilitzar la fórmula:

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

Per tant, el pH de la dissolució de clorur d'hidrogen és:

$$\text{pH} = -\log 0.1 = 1$$

Per a l'àcid benzoic, com que és un àcid feble, hem de tenir en compte l'equilibri de dissolució:



La constant d'equilibri és:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

Com que l'àcid benzoic és feble, podem considerar que la concentració d'àcid benzoic és la mateixa que la de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ i que la de H_3O^+ és la mateixa que la de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Així doncs, podem simplificar la fórmula de la constant d'equilibri:

$$K_a = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1}$$

Com que la concentració d'àcid benzoic és 0.1 M, podem considerar que la concentració d'equilibri de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ i H_3O^+ és molt petita en comparació amb 0.1 M. Així doncs, podem simplificar la fórmula de la constant d'equilibri:

$$K_a = \frac{x^2}{0.1} \approx \frac{x^2}{0.1} = 1.6 \times 10^{-5}$$

Per tant, la concentració d'equilibri de H_3O^+ és:

$$x = \sqrt{K_a \cdot 0.1} = \sqrt{1.6 \times 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.26 \times 10^{-3}$$

I el pH de la dissolució d'àcid benzoic és:

$$\text{pH} = -\log 1.26 \times 10^{-3} = 2.9$$

Exercici Autoavaluable IX. Solubilitat hidròxids

Els productes de solubilitat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ són $4 \cdot 10^{-38}$ i $4.5 \cdot 10^{-17}$. A quin pH podem considerar que la precipitació de l'hidròxid de ferro és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M?

Resposta

Els productes de solubilitat donats són:

$$K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$$

$$K_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4.5 \cdot 10^{-17}$$

La condició donada és que la concentració d'ions Zn^{2+} ha de ser 0.5 M. Determinem la concentració d'ions OH^- necessària perquè es compleixi aquesta condició.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{Zn}(\text{OH})_2}}{[\text{Zn}^{2+}]}}$$

Substituint els valors:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{4.5 \cdot 10^{-17}}{0.5}} = \sqrt{9.0 \cdot 10^{-17}} = 1.34 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Ara comprovem si a aquesta concentració d'ions OH^- , la precipitació de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és gairebé completa.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}^-]^3}$$

Substituint:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1.34 \cdot 10^{-8})^3} = 2.6 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Aquesta concentració d'ions Fe^{3+} és extremadament baixa, la qual cosa indica que la precipitació de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és gairebé completa.

Per trobar el pH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1.34 \cdot 10^{-8}) = 7.87$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 7.87 = 6.13$$

Per tant, a pH 6.13 la precipitació de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M.

Exercici Autoavaluable X. Dissolucions amortidores[1]

Calcular el pH d'una dissolució obtinguda quan 3,0 mol de CH_3COOH i 2,0 mol de CH_3COONa es dissolen en aigua fins a completar 1 dm^3 de dissolució. Dada: K_a de $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Resposta

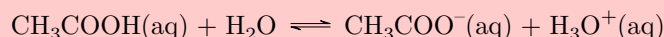
La concentració inicial d'àcid acètic és $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i la de l'acetat de sodi és $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Com a resultat de la barreja, les concentracions en equilibri de H_3O^+ , CH_3COO^- i CH_3COOH són:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 + x \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3 - x \text{ mol dm}^{-3}$$

La reacció en equilibri és:



Substituint aquestes concentracions en l'expressió de la constant d'acidesa:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{(2+x)x}{(3-x)}$$

Per a resoldre aquesta equació, fem l'aproximació que x és despreciable comparat amb $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, és a dir, considerem que únicament una petita fracció de l'àcid acètic es converteix en ió acetat. Així doncs, tenim:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{2x}{3} \Rightarrow x = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Evidentment, l'aproximació feta és molt bona, ja que x és de l'ordre del 0.001% de $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Per tant:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{i} \quad \text{pH} = 4.6$$

L'aproximació realitzada únicament és vàlida si la concentració de l'àcid i de la sal són numèricament molt més grans que la constant de dissociació de l'àcid. És interessant veure que usant l'equació de Henderson-Hasselbalch podem fer el càlcul molt més ràpidament. L'aproximació de Henderson-Hasselbalch ens proporciona un mètode per estimar el pH d'una dissolució tampó. L'equació bàsica és la següent:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \quad (3)$$

Tot i que tenim càlculs directes per a àcids i bases forts, el tractament dels equilibris àcid-base dèbils és més complex i laboriós. No obstant això, gràcies

al fet que els àcids i les bases febles s'ionitzen molt poc, podem aproximar el pH d'una dissolució tampó fent servir les concentracions inicials dels seus components. Encara que aquesta aproximació té algunes limitacions, permet simplificar un càlcul llarg i detallat en una expressió senzilla derivada de la constant d'equilibri àcid-base, K_a . Així, substituint les dades a Eq. 3:

$$\text{pH} \approx -\log_{10}(1.8 \times 10^{-5}) + \log_{10}\left(\frac{2.0}{3.0}\right) = 4.6$$

El cas considerat mostra dos fets:

1. Quan un àcid i una de les seves sals es barregen, molt poc àcid es converteix en la seva base conjugada i viceversa, cosa que ens permet usar l'equació de Henderson-Hasselbalch.
2. En una dissolució reguladora, les concentracions de H_3O^+ i OH^- són molt més petites que les de l'àcid i la base conjugada.

Bibliografia

- [1] Aureli Caamaño Ros, Armand Servent Tarragona i Damià Obach Muntada. *Química*, COU. spa. Teide, 1991. ISBN: 978-84-307-3338-5. URL: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=53646> (cons. 09-08-2023).
- [2] Jason Overby i Raymond Chang. *QUÍMICA*. 13a ed. McGraw-Hill, 2021. ISBN: 978-1-4562-7994-3. URL: https://www-ingebook-com.biblioremot.uvic.cat/ib/NPcd/IB_BooksVis?cod_primaria=1000187&codigo_libro=10619 (cons. 09-03-2025).